

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

E.T.S.I. TELECOMUNICACIÓN

**Desarrollo de un Modelo Teórico para la Interpretación
de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución**

Tesis Doctoral

Autor:

D. Alfredo Sanz Hervás

Ingeniero de Telecomunicación

Madrid, Julio de 1995

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA
E.T.S.I. TELECOMUNICACIÓN

**Desarrollo de un Modelo Teórico para la Interpretación
de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución**

Autor:

D. Alfredo Sanz Hervás

Ingeniero de Telecomunicación

Director:

D. Evaristo José Abril Domingo

Dr. Ingeniero de Telecomunicación

Madrid, Julio de 1995

Tribunal nombrado por el Mgfco. y Excmo. Sr. Rector de la
Universidad Politécnica de Madrid, el díade
de 19

Presidente D.

Vocal D.

Vocal D.

Vocal D.

Secretario D.

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día de
..... de 19

en

Calificación:

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

A mis padres José Luis y Micaela

ÍNDICE

INDICE.....	vii
RESUMEN	xi
ABSTRACT.....	xiii
AGRADECIMIENTOS.....	xv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	1
1.2 ESTRUCTURA DE LA TESIS	3
1.3 BREVE HISTORIA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X	4
2. TEORÍA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	9
2.1 INTRODUCCIÓN.....	9
2.2 TEORÍA CINEMÁTICA DE LA DIFRACCIÓN.....	9
2.2.1 <i>DISPERSIÓN POR UN ELECTRÓN.....</i>	<i>10</i>
2.2.2 <i>DISPERSIÓN POR UN ÁTOMO.....</i>	<i>11</i>
2.2.3 <i>DISPERSIÓN ANÓMALA</i>	<i>12</i>
2.2.4 <i>DISPERSIÓN POR UNA CELDILLA UNIDAD</i>	<i>13</i>
2.2.5 <i>DISPERSIÓN POR UN CRISTAL</i>	<i>14</i>
2.2.6 <i>ABSORCIÓN.....</i>	<i>16</i>
2.3 TEORÍA DINÁMICA DE LA DIFRACCIÓN	16
2.3.1 <i>CONSIDERACIONES PRELIMINARES</i>	<i>17</i>
2.3.2 <i>LA CONSTANTE DIELECTRICA EN UN MEDIO CRISTALINO</i>	<i>19</i>
2.3.3 <i>SISTEMA FUNDAMENTAL DE ECUACIONES DE LA TEORÍA DINÁMICA</i>	<i>20</i>
2.3.4 <i>SOLUCIÓN PARA EL CASO DE DOS ONDAS INTERNAS.....</i>	<i>21</i>
2.3.5 <i>SOLUCIÓN GENERAL PARA LÁMINAS CRISTALINAS DE CARAS PARALELAS</i>	<i>24</i>
2.4 ALGUNAS CONCLUSIONES SOBRE LA TEORÍA DINÁMICA.....	26
3. CÁLCULO DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.....	31
3.1 INTRODUCCIÓN.....	31
3.2 TEORÍA DINÁMICA DE LA DIFRACCIÓN EN CRISTALES DEFORMADOS ELÁSTICAMENTE	32
3.2.1 <i>EXPRESIÓN DEL CAMPO DE ONDA EN CRISTALES DEFORMADOS ELÁSTICAMENTE.....</i>	<i>32</i>
3.2.2 <i>RESOLUCIÓN DEL SISTEMA FUNDAMENTAL DE ECUACIONES.....</i>	<i>34</i>
3.2.3 <i>CASO DE DOS ONDAS INTERNAS.</i>	<i>35</i>

3.2.4	<i>SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL SISTEMA FUNDAMENTAL PARA DOS ONDAS</i>	36
3.3	ORIENTACIÓN DE LOS PLANOS DE REFLEXIÓN RESPECTO A LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA	38
3.3.1	<i>CASO DEL SUSTRATO PARALELO A LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA</i>	39
3.3.2	<i>CASO DEL SUSTRATO DESORIENTADO RESPECTO A LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA</i>	41
3.4	TEORÍA DE ELASTICIDAD EN ESTRUCTURAS EPITAXIALES	43
3.4.1	<i>DEFORMACIÓN EN UNA CAPA TOTALMENTE COHERENTE</i>	44
3.4.2	<i>CAPA PARCIALMENTE RELAJADA. GENERALIZACIÓN DEL MODELO DE ELASTICIDAD</i>	48
3.5	SIMULACIÓN NUMÉRICA DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X	50
3.5.1	<i>DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA</i>	50
3.5.2	<i>DATOS MÍNIMOS DE PARTIDA</i>	51
3.5.3	<i>CÁLCULO DEL FACTOR DE ESTRUCTURA</i>	52
3.5.4	<i>CÁLCULO DE LA DEFORMACIÓN ELÁSTICA Y LA RELAJACIÓN</i>	53
3.5.5	<i>CÁLCULO DEL FACTOR DE ASIMETRÍA</i>	54
3.5.6	<i>CÁLCULO DE LA ECUACIÓN DE REFLECTIVIDAD</i>	55
3.5.7	<i>CÁLCULO DE CAPAS NO UNIFORMES</i>	56
3.5.8	<i>CÁLCULO DE ESTRUCTURAS PERIÓDICAS</i>	57
3.5.9	<i>CÁLCULO DE DESVIACIÓN DE LOS VALORES NOMINALES</i>	57
4.	TÉCNICAS DE MEDIDA DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN	59
4.1	INTRODUCCIÓN	59
4.2	CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE UN EXPERIMENTO DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X	60
4.2.1	<i>DESCRIPCIÓN DE UN DIFRACTÓMETRO BÁSICO</i>	60
4.2.2	<i>MEDIDA CON EL DETECTOR FIJO</i>	62
4.2.3	<i>MEDIDA CON EL DETECTOR MÓVIL</i>	63
4.2.4	<i>MAPEO $\theta/2\theta$</i>	63
4.2.5	<i>TÉCNICAS DE TRIPL EJE</i>	65
4.3	DESCRIPCIÓN DEL DIFRACTÓMETRO D³	68
4.3.1	<i>TUBO DE RAYOS X</i>	69
4.3.2	<i>ÓPTICA PRIMARIA</i>	69
4.3.3	<i>PORTAMUESTRAS</i>	70
4.3.4	<i>DETECTOR</i>	71
4.3.5	<i>GONIÓMETROS DE ALTA RESOLUCIÓN</i>	71
4.3.6	<i>BASE</i>	71
4.4	SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	71
4.4.1	REFLEXIONES POSIBLES	72
4.4.1.1	<i>ORIENTACIÓN (001)</i>	73
4.4.1.2	<i>ORIENTACIÓN (111)B</i>	73
4.4.2	SELECCIÓN DE LAS REFLEXIONES	74

4.4.3	IMPORTANCIA DEL ÁNGULO DE DESORIENTACIÓN EFECTIVO	76
4.4.4	SELECCIÓN DE LAS RENDIJAS.....	76
5.	CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS EPITAXIALES DE COMPUESTOS III-V.....	79
5.1	INTRODUCCIÓN.....	79
5.2	INTERPRETACIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE ESTRUCTURAS EPITAXIALES PERIÓDICAS	80
5.2.1	COMPOSICIÓN PROMEDIO DEL PERIODO.....	81
5.2.2	ESPESOR DEL PERIODO	81
5.2.3	DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE PERIODOS.....	81
5.2.4	RELACIÓN DE ESPESORES ENTRE EL POZO Y LA BARRERA.....	82
5.2.5	FLUCTUACIONES ENTRE LOS PERIODOS DEL MQW.....	83
5.3	SERIE DE TRES Y SIETE PERIODOS.....	89
5.3.1	DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	89
5.3.2	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR.....	90
5.3.2.1	MUESTRAS IE398R E IE398B.....	90
5.3.2.2	MUESTRAS IE397R E IE397B.....	92
5.3.2.3	MUESTRA IE332	94
5.3.3	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS.....	95
5.3.4	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	96
5.4	SERIE DE 15 Y 17 PERIODOS	121
5.4.1	MODELO DE RELAJACIÓN.....	121
5.4.2	MUESTRA SH972.....	123
5.4.2.1	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR.....	123
5.4.2.2	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS.....	125
5.4.3	MUESTRA SH971.....	125
5.4.3.1	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR.....	125
5.4.3.2	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS.....	128
5.4.4	MUESTRA SH1009.....	129
5.4.4.1	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR.....	129
5.4.4.2	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS.....	129
5.4.5	DISCUSIÓN.....	130
6.	CONCLUSIONES.....	143
A.	ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS RELACIONADOS CON LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	147
A.1	INTRODUCCIÓN.....	147
A.2	LA LEY DE BRAGG.....	147
A.3	UN POCO DE TERMINOLOGÍA.....	149
A.4	ECUACIONES DE LAUE.....	150
A.5	LA RED RECÍPROCA.....	152
A.6	LA ESFERA DE REFLEXIÓN	152
B.	EFFECTOS INSTRUMENTALES EN DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN.....	155
B.1	INTRODUCCIÓN.....	155

B.2	TÉCNICAS DE ACONDICIONAMIENTO DEL HAZ.....	155
B.2.1	INTERPRETACIÓN DE DUMOND.....	156
B.2.2	DOS CRISTALES EN GEOMETRÍA ANTIPARALELA.....	158
B.2.3	DOS CRISTALES EN GEOMETRÍA PARALELA.....	160
B.2.4	TÉCNICAS DE COLIMACIÓN Y MONOCROMACIÓN DE UN HAZ DE RAYOS X.....	162
B.3	EFFECTOS INSTRUMENTALES EN LA MEDIDA DE DIFRACTOGRAMAS DE ALTA RESOLUCIÓN.....	166
B.3.1	CONCEPTO DE ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL.....	166
B.3.2	DISPERSIÓN ESPECTRAL DEL HAZ.....	167
B.3.2.1	RELACIÓN ENTRE DIVERGENCIA ANGULAR Y DISPERSIÓN ESPECTRAL.....	168
B.3.2.2	MONOCROMACIÓN DEL HAZ.....	171
B.3.2.3	OPTIMIZACIÓN DE LA ÓPTICA PRIMARIA.....	174
B.3.3	SECCIÓN DEL HAZ.....	176
B.3.4	TAMAÑO DE LAS RENDIJAS.....	178
B.3.5	TAMAÑO DE LA MUESTRA.....	178
B.3.6	SATURACIÓN DEL DETECTOR.....	179
B.3.7	RUIDO DE MEDIDA.....	180
B.3.7.1	RUIDO ESTADÍSTICO.....	180
B.3.7.2	RUIDO DE FONDO.....	181
B.3.7.3	RUIDO DE CUANTIFICACIÓN.....	181
B.3.8	DISPERSIÓN DIFUSA.....	181
B.3.9	PROBLEMAS DE LA MUESTRA.....	182
B.3.9.1	CURVATURA DE LA MUESTRA.....	182
B.3.9.2	NO UNIFORMIDAD DE LA MUESTRA.....	182
B.3.10	CALIDAD CRISTALINA DE LA MUESTRA.....	183
C.	DEDUCCIÓN DEL PARÁMETRO DE DESVIACIÓN.....	185
D.	TABLAS DE CONSTANTES DE LOS MATERIALES.....	187
D.1	POSICIÓN DE LOS ÁTOMOS EN LA CELDILLA UNIDAD.....	187
D.2	CONSTANTES DE RED Y DE ELASTICIDAD.....	187
D.3	FACTOR DE DISPERSIÓN ATÓMICA.....	188
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo de cálculo de difractogramas de rayos X aplicable al estudio de estructuras semiconductoras epitaxiales. El cálculo de la curva de reflectividad se realiza mediante la teoría dinámica de Takagi y Taupin en la aproximación de dos ondas, según la cual sólo la onda incidente y una onda difractada forman el campo de onda en el interior del medio cristalino. La formulación original de esta teoría prevé que el vector de deformación de la red cristalina puede tener una dirección cualquiera. Sin embargo, en los materiales epitaxiales la deformación sigue una dirección preferente perpendicular a la dirección de crecimiento. Tras incluir esta simplificación en el sistema fundamental de ecuaciones de la teoría dinámica, se obtiene una solución analítica que permite el cálculo mediante ordenador de la curva de reflectividad de cualquier estructura epitaxial.

El cálculo del vector de deformación no forma parte de la propia teoría dinámica sino que se debe incluir *ad hoc* en el modelo. Para ello se ha partido de la teoría de elasticidad anisotropa desarrollada por Hornstra y Bartels, que se ha generalizado para el caso de una capa parcialmente relajada respecto al sustrato. Se ha supuesto que la relajación es uniforme en el plano con la interfase y que no se produce ningún giro o inclinación de la red cristalina respecto a su estado pseudomórfico ideal. Este planteamiento permite obtener las distancias interplanares de los planos de reflexión seleccionados y su inclinación relativa, datos clave para la simulación de difractogramas de capas epitaxiales.

La inclusión del modelo de elasticidad en el cálculo de difractogramas permite obtener cualquier reflexión independientemente de la orientación del sustrato. Esto supone un avance importante porque hasta ahora ningún modelo era capaz de obtener reflexiones asimétricas sobre orientaciones de sustrato distintas de la (001).

Por otra parte se repasan algunos efectos instrumentales que contribuyen al aspecto de un perfil de difracción. En especial, se ha estudiado la influencia de la dispersión espectral del haz y su divergencia angular. Se presentan los criterios que permiten optimizar la alineación de la óptica acondicionadora del haz y prever su efecto en la medida.

Desde un punto de vista experimental se han estudiado las peculiaridades que presenta la caracterización de estructuras sobre sustratos (111). En sustratos (001) y (111) el ángulo efectivo de desorientación varía al cambiar la posición azimutal de la muestra respecto al haz incidente. Esta característica ha obligado a introducir unas correcciones en el modelo de simulación de difractogramas que tienen en cuenta la desorientación del sustrato.

El modelo teórico se ha aplicado a la caracterización de estructuras de pozo cuántico múltiple (MQW) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Un primer conjunto de muestras estaban formadas por estructuras p-i(MQW)-n con pocos periodos y crecidas simultáneamente sobre sustratos de GaAs (001) y GaAs (111)B. Las muestras se crecieron mediante epitaxia de haces moleculares (MBE). Las condiciones de crecimiento se seleccionaron para que fueran favorables en las dos orientaciones empleadas. El estudio de difracción de rayos X demuestra el correcto ajuste de los perfiles de difracción teóricos a los experimentales. Los resultados de rayos X se han visto confirmados por los de otras técnicas de caracterización. Se demuestra por primera vez el cálculo de reflexiones asimétricas $224\pm$ sobre sustratos (111)B. También se pone en evidencia la necesidad de incluir el ángulo efectivo de desorientación para conseguir una interpretación correcta de los resultados.

Se ha caracterizado un segundo conjunto de estructuras p-i(MQW)-n con mayor número de periodos, que se esperaba estuvieran relajadas mediante dislocaciones de desajuste. El estudio de difracción ha permitido estudiar el grado de relajación del material. Los resultados apuntan a que estructuras formadas por multicapas parcialmente relajadas de InGaAs en compresión y GaAs en extensión siguen un comportamiento similar al de multicapas de InGaAs en compresión estudiadas por otros autores. La consistencia de los resultados sugiere la validez del modelo de relajación utilizado.

ABSTRACT

In this work we present a theoretical model for the calculation of X-ray diffraction profiles suitable for the characterisation of epitaxial semiconductor structures. The reflectivity curve of the structure is obtained through the dynamical theory developed by Takagi and Taupin. We use the two waves case, in which the wave field inside the crystal is built up by the incident and only one diffracted wave. In this theory the strain field is considered to follow any arbitrary direction. Nevertheless, the strain field in epitaxial layers is nearly perpendicular to the growth direction. The inclusion of this simplification in the fundamental equations of the dynamical theory leads to an analytical solution which can be easily implemented in a computer simulation program.

The calculation of the strain field is not built-in in the dynamical theory and must be accomplished separately. For this purpose we have used the anisotropic elasticity theory developed by Hornstra and Bartels. This theory has been generalised for the inclusion of partially relaxed layers. Our approximation assumes that the relaxation is uniform in both in-plane coordinates and that no tilting or twisting occurs, apart from that predicted by the elastic behaviour itself. This way, it is possible to obtain the interplanar distances between the diffracting planes and their relative inclinations. These data are then used for the calculation of the reflectivity curve of the epitaxial structure.

The combination of both models enables us to obtain the diffraction curve of any reflection regardless of the substrate orientation. This represents a step forward in the technique because, up to now, no other theoretical model was able to predict asymmetric reflections on non-(001) substrates.

Moreover, we have reviewed some instrumental effects that alter an experimental diffraction scan. The influence of the spectral dispersion and the angular divergence of the beam has been considered, and we have found the conditions under which the primary optics of the beam is correctly set up.

We have also studied the problems associated to the characterisation of structures grown on (111) substrates. Very often, the wafers are cut some degrees off their nominal crystallographic orientation. In this case the effective miscut angle depends on the azimuthal position of the sample relative to the incident beam. This feature makes it necessary to include some geometrical corrections in the diffraction simulation program.

The theoretical model has been applied to the structural investigation of InGaAs/GaAs multiple quantum-well (MQW) structures. A first set of samples consisting in p-i(MQW)-n diodes with few periods were simultaneously grown on (001) and (111)B oriented GaAs substrates. All the samples were grown by molecular beam epitaxy (MBE). The growth conditions were chosen so that they were appropriate for both substrate orientations. The high resolution X-ray diffraction study shows a very good agreement between the theoretical and experimental profiles. X-ray results have also been assessed by other characterisation techniques. To the author's knowledge this is the first time that the asymmetric $224\pm$ reflection on (111)B substrates is theoretically demonstrated. The importance of the effective miscut angle in the correct interpretation of the diffraction scans of MQW structures has also been proved.

A second set of samples with a larger number of periods has been characterised as well. These samples were thought to be partially relaxed through the generation of misfit dislocations. X-ray diffraction data have allowed the quantification of the relaxation state of the material. It is shown that partially relaxed MQW structures consist in compressive strained InGaAs layers and tensile strained GaAs layers. In spite of this, the relaxation behaviour is similar to that of compressive strained InGaAs multilayers already reported by other authors. The coherence of the results indicates the soundness of the relaxation model used.

AGRADECIMIENTOS

Una tesis doctoral no es únicamente un trabajo personal, sino el resultado del esfuerzo de muchas personas con mayor o menor contribución. La sección de agradecimientos representa, por lo tanto, un acto de justicia más que de educación o cortesía. Afortunadamente, he conocido muchos amigos estos años y he colaborado con muchas personas. Por ello este apartado debe ser obligatoriamente extenso.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a D. Evaristo José Abril Domingo, mi Director de tesis, quien me ha acompañado en el trabajo duro día a día y ha sabido encaminar mis pasos con gran dedicación e intuición. Juntos hemos aprendido a medir difractogramas y también a cortar ingleses, y hemos compartido muchas risas, muchos sudores, y muchos buenos momentos. Gracias, Evaristo.

También mi más cordial agradecimiento a D. Miguel Aguilar Fernández, Director del grupo de Instrumentación Electrónica, quien no ha dejado de confiar en mi trabajo y me ha proporcionado todos los medios a su alcance.

Durante la tesis he disfrutado de la amistad de muchos doctorandos y profesores. Quisiera mencionar aquí a José Javier Serrano, Juan Francisco Valtueña, Ana Sacedón y José Luis Sánchez-Rojas. Las comidas y los cafetitos han sido mucho más agradables gracias a ellos, y a veces hasta hemos logrado no hablar de dislocaciones. Aprecio también el afecto de todos mis compañeros del Departamento de Tecnología Electrónica y del personal del Departamento de Ingeniería Electrónica, donde he encontrado un estimulante ambiente de trabajo y colaboración.

También guardo un recuerdo agradable de *mis alumnos*, Gabriel de Benito, Dorinda I. Paz y Constantino Villar, que han tenido la dudosa fortuna de hacer su Proyecto Fin de Carrera conmigo. Gracias por haberme puesto en tantos aprietos y hacerme aprender tanto.

En el capítulo de colaboraciones quisiera expresar mi agradecimiento a todos los que han proporcionado sus muestras para que las midiéramos, en especial a Ana Sacedón y a José

Luis Sánchez-Rojas del Dpto. de Ingeniería Electrónica. Ellos y Juan Francisco Valtueña, del mismo departamento, me proporcionaron los resultados de otras técnicas de caracterización y fueron una fuente de inspiración continua a través de innumerables discusiones. Gracias también a los doctores John David y Robert Grey del SERC III-V Semiconductor Facility de la Universidad de Sheffield, Inglaterra, por prestarme algunas muestras analizadas en la tesis.

Gracias a D. Miguel López Coronado, Director de la E.T.S.I.T. de Valladolid, por su confianza y generoso apoyo.

El culpable en gran medida de este lío en el que me encuentro es D. Enrique Iborra Grau, con quien tuve la suerte de hacer mi PFC y que se desvivió para que obtuviera mi bcca.

Mis padres no dejan de cuidar de mí y de darme todo lo que tienen. Mi expresión de gratitud no cabría en varias tesis como esta. Gracias por darme tanto cariño y por estimular en mí el ansia de aprender y la curiosidad por las cosas. Gracias también a mi hermana Sara por serlo.

Gracias a Rocío por su apoyo y su cariño, y por hacerme la vida tan agradable.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Tras el desarrollo de los primeros difractómetros de alta resolución [Bartels, 1983], la difracción de rayos X ha demostrado ser un método muy adecuado para el estudio de estructuras epitaxiales, capaz de proporcionar información precisa sobre la calidad cristalina, la deformación y los espesores de las capas [Halliwell, 1984] [Tanner, 1993] [Bartels, 1978, 1979] [Tapfer, 1986, 1989]. La necesidad de investigar este tipo de estructuras impulsó el desarrollo de teorías de la difracción aplicables a cristales deformados elásticamente. Takagi [Takagi, 1962, 1969] y Taupin [Taupin, 1964] formularon una teoría que sentó las bases de todo el trabajo teórico posterior en difracción y en topografía de rayos X. Sin embargo, su modelo es muy general y la resolución de su sistema fundamental de ecuaciones resulta excesivamente complicada. Por fortuna, en los materiales epitaxiales la deformación sigue una dirección preferente, generalmente normal a la superficie del sustrato, y al introducir esta simplificación en el sistema de ecuaciones de Takagi-Taupin resulta un sistema de ecuaciones diferenciales con solución analítica. Esta solución permitió el desarrollo de modelos de cálculo de difractogramas [Hill, 1985] [Macrander, 1986] [Fewster, 1987] [Burgeat, 1968, 1969] [Halliwell, 1984], que rápidamente demostraron sus

ventajas frente a otros métodos basados en la teoría cinemática [Speriosu, 1984] [Tapfer, 1986]. La teoría cinemática permite obtener resultados satisfactorios en tiempos de cálculo muy breves en la mayoría de los casos. Sin embargo, no puede predecir resultados intrínsecos a la naturaleza dinámica del proceso de difracción como el efecto Fewster-Curling [Fewster, 1987] o el efecto de interferencias en capas enterradas muy finas [Holloway, 1990]. Los nuevos métodos basados en la teoría de Takagi y Taupin sí permitían analizar estos fenómenos.

Hasta ese momento se había utilizado como sustratos obleas cortadas normalmente a la dirección [001] y, cuando se empezó a trabajar con otras orientaciones, se abordó el estudio del vector de deformación en sustratos con orientaciones distintas a la [001]. Este estudio era imprescindible ya que las posiciones de los picos de difracción de una estructura epitaxial están fuertemente ligadas al valor concreto de deformación en la dirección normal a los planos de reflexión utilizados. Además, las posiciones de los picos son muy sensibles a cualquier pequeña variación de la deformación. Se debe recordar que precisamente esta propiedad ha convertido la difracción de rayos X en la más importante para el estudio estructural de los compuestos semiconductores utilizados en las industrias micro y optoelectrónicas. Hornstra y Bartels [Hornstra, 1978] desarrollaron una teoría de la elasticidad que permitía calcular la deformación de un material epitaxial crecido coherentemente sobre un sustrato. Sorprendentemente, a pesar de este progreso y quizás porque el desarrollo de dispositivos sobre orientaciones distintas a la [001] no parecía aún interesante, esta teoría de la elasticidad se introdujo en modelos de cálculo de difractogramas en sustratos con orientación [001] [Bartels, 1978, 1983, 1986] [Zhu, 1994], pero no se hizo el esfuerzo para aplicarlo a otros sustratos. Otras orientaciones como las [11h] prometían propiedades interesantes debido a la formación de un campo piezoeléctrico interno. Cuando este interés impulsó el desarrollo de dispositivos en estas orientaciones, resultó que no se disponía de los modelos de cálculo adecuados para el estudio de los difractogramas experimentales sobre estos sustratos.

Esta tesis doctoral supone un esfuerzo para eliminar estas carencias. En ella se desarrolla un modelo teórico que permite el cálculo del difractograma de rayos X de una estructura multicapa con cualquier orientación de sustrato. El modelo no se limita a las reflexiones simétricas, sino que se extiende a cualquier reflexión, y constituye el modelo más general desarrollado hasta el momento. Por otra parte, se ha generalizado la teoría de elasticidad de Hornstra y Bartels para su aplicación en estructuras relajadas mediante la generación de dislocaciones de desajuste en el plano de la interfase con el sustrato. En el apartado empírico, se presenta la confirmación experimental del modelo teórico de difracción sobre

estructuras de pozo cuántico múltiple (MQW) de InGaAs/GaAs sobre sustratos [001] y [111]B de GaAs.

1.2 ESTRUCTURA DE LA TESIS

En este capítulo 1 se justifica la realización de la tesis y se realiza una breve introducción histórica a la difracción de rayos X.

En el capítulo 2 se describen las dos grandes teorías de la difracción de rayos X en un medio cristalino, la teoría cinemática y la dinámica. El capítulo tiene un espíritu didáctico, por lo que la presentación se ha ordenado de forma que van apareciendo los conceptos más importantes de la teoría dentro del contexto adecuado.

En el capítulo 3 se describe la teoría dinámica aplicable a cristales deformados. A continuación se dedica un pequeño apartado a comentar la orientación entre los planos de reflexión y la superficie del material a analizar. Luego se describe el modelo de elasticidad utilizado para calcular la deformación en capas epitaxiales. Por último, se explica cómo se ha abordado el cálculo de algunos parámetros importantes para facilitar su inclusión en un programa de simulación de difractogramas.

El capítulo 4 incluye la descripción de los métodos experimentales utilizados para el estudio del capítulo 5. Se indican las dificultades que presenta la orientación [111]B respecto a la [001] y el efecto del ángulo de desorientación del sustrato.

En el capítulo 5 se detalla la caracterización de diversas estructuras de MQW de InGaAs/GaAs. A lo largo del estudio se demuestra el buen funcionamiento del modelo de difracción desarrollado en orientaciones [111]B. Para ello se han utilizado muestras de referencia con orientación [001], y se han comparado los resultados con los de otras técnicas de caracterización. También se muestra el efecto de la imperfección estructural y la relajación del material en los difractogramas experimentales con varios ejemplos significativos. Estos permiten verificar la validez del modelo de elasticidad en capas relajadas.

El capítulo 6 resume las aportaciones de la tesis doctoral y ofrece algunas perspectivas de trabajo posterior.

Tras el capítulo 6 se encuentran varios apéndices que recojen aspectos básicos o ligeramente apartados de los objetivos principales de la tesis:

El apéndice A presenta algunos conceptos muy básicos de la difracción de rayos X.

En el apéndice B se describen las técnicas de colimación y monocromación del haz de rayos X y se repasa la influencia de algunos efectos instrumentales significativos en las medidas de difracción.

El apéndice C recoge la deducción del parámetro de desviación de la teoría dinámica.

El apéndice D contiene las tablas de constantes de los materiales empleadas en la tesis.

Por último, al final de la tesis se listan las referencias bibliográficas utilizadas.

1.3 BREVE HISTORIA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos hace un siglo, en 1895, por el físico alemán W.C. Roentgen. Roentgen no patentó su descubrimiento, lo que facilitó el aprovechamiento de la desconocida radiación para infinidad de aplicaciones técnicas y científicas. A cambio recibió el premio Nobel en el año 1901.

El fenómeno de difracción de los rayos X en un cristal fue descubierto mucho más tarde, en 1912, por Laue, Fridrich y Knipping (consultar [Pinsker, 1978] para un resumen más detallado sobre la historia de la difracción). Este descubrimiento demostró de forma convincente la naturaleza ondulatoria de los rayos X, que pasarían a formar parte de la región de longitudes de onda más corta del espectro electromagnético. Además, la difracción de rayos X se convirtió en la primera y definitiva prueba experimental de la estructura periódica de los cristales. Es bien conocido en óptica visible que la radiación con longitud de onda comparable o menor que la separación entre los elementos de una rejilla regular experimenta difracción. Por lo tanto, la longitud de onda de los rayos X debía ser del orden de las distancias entre los átomos.

Estimulado por los resultados del experimento de Fridrich y Knipping, Laue extendió la teoría de la difracción clásica al caso tridimensional, desarrollando lo que se conoce como teoría geométrica o cinemática de la difracción.

La difracción sirvió como herramienta para estudiar la estructura atómica de los cristales, provocando el desarrollo de numerosas técnicas de caracterización de materiales. A pesar del avance de los métodos experimentales, el modelo teórico tardó en progresar. La teoría cinemática sólo tenía en cuenta la interacción de cada átomo con la onda primaria o refractada dentro del cristal. Ignoraba la interacción de cada átomo con el campo de onda inducido dentro del cristal por la emisión colectiva de todos sus átomos. La teoría cinemática vulnera el principio de conservación de la energía, puesto que la energía de la onda primaria que atraviesa el cristal se considera constante, a pesar de que transmite parte de su energía a la onda difractada. Sin embargo, si el cristal es muy pequeño, la energía del haz difractado es despreciable y el principio de conservación puede ser obviado.

Darwin fue el primero en darse cuenta del carácter simplificador de la teoría cinemática y desarrolló una teoría en la que se incluía la dispersión múltiple de los átomos del cristal, estableciendo las bases teóricas de la difracción [Bragg, 1969B]. Explicó la reflexión de los rayos X como el sucesivo paso y reflexión del haz a través de los distintos planos cristalinos del material, modelo inspirado en las ideas de Bragg. Darwin obtuvo la expresión correcta del máximo de reflexión de un cristal perfecto, con un margen angular finito en el que tenía lugar la difracción.

Darwin observó que la reflectividad integrada observada en los experimentos era mucho mayor que la predicha por su teoría. Para justificar esto introdujo la idea del cristal mosaico, según la cual un cristal imperfecto consiste en regiones ligeramente desorientadas entre sí pero con una estructura cristalina interna perfecta. Al desarrollar su teoría, predijo el fenómeno de extinción, es decir, la reflexión total de los rayos X por un cristal perfecto en torno al máximo de reflexión, y la caída abrupta de la reflectividad fuera de esta zona. También predijo la extinción secundaria, esto es, la penetración limitada de la radiación debido a la reflexión sucesiva de los distintos bloques de un cristal mosaico.

Mientras, Ewald había desarrollado hasta 1911, antes del descubrimiento de la difracción de los rayos X, una teoría de la propagación de la radiación de longitud de onda corta en cristales con una estructura regular y periódica. Este trabajo daría forma a su teoría dinámica de la difracción. En ella un problema típico de la óptica en cristales, la determinación del índice de refracción, se formula como un problema de autovalor semejante al cálculo de las frecuencias de resonancia en un sistema mecánico estacionario de osciladores [Ewald, 1969]. La vibración de los osciladores, el inicio y la propagación de las ondas elementales producidas por ellos a través de un cristal infinito se explican como vibraciones propias, no forzadas, del sistema. Tal sistema se caracteriza por su

autoconsistencia, es decir, cada oscilador vibra bajo la influencia del campo de onda formado por la superposición de las ondas elementales de todos los demás osciladores. Para una frecuencia dada, la autoconsistencia determina el valor de la longitud de onda de las ondas en el cristal, o, lo que es igual, el índice de refracción del medio.

La teoría de Ewald, publicada en 1916-1917, fue admitida lentamente y con recelo, puesto que se pensaba que conducía a los mismos resultados que la teoría de Darwin pero por un camino más complicado. Curiosamente, durante una conferencia organizada por Ewald para discutir acerca de la difracción de rayos X, Darwin fue incapaz de recordar la deducción de su propia teoría, y sus amigos James y Bragg tuvieron que refrescarle la memoria [Bragg, 1969B].

Otro investigador, Bethe, publicaba en 1928 una teoría dinámica de la difracción de electrones. En su modelo consideraba la distribución periódica y continua del potencial interno del cristal como el agente responsable de la dispersión de los electrones.

Todo esto conduce a Laue a publicar en 1931 una teoría en la que introducía una distribución continua de densidad electrónica con carga negativa y cargas positivas situadas en el centro de los átomos. Así, el campo eléctrico de la onda incidente produce la polarización de las cargas, proporcional en cada punto a la fuerza del campo eléctrico local. Esta misma idea fue utilizada por Zachariasen en su conocido libro, cuyo tercer capítulo es lectura obligada para quienes están interesados en la difracción de rayos X [Zachariasen, 1945].

Comparando las dos teorías aparecían dos diferencias importantes: una, en las direcciones y anchura angular de los haces difractados; otra, en el valor de la intensidad integrada. El trabajo experimental continuó progresando (ya no era necesario ir girando el cristal a mano al ritmo de los tictac de un metrónomo [Bragg, 1969B]) y se obtuvo la confirmación experimental de algunas predicciones de la teoría dinámica. Sin embargo, la dispersión espectral y la divergencia angular de los haces de rayos X disponibles impedían medir los parámetros dinámicos de los cristales. Por otra parte, se carecía de cristales suficientemente perfectos en los que se pudieran medir efectos dinámicos. Varios investigadores se esforzaron en encontrar cristales de características adecuadas, y se logró demostrar la validez de la teoría dinámica (de nuevo ver [Pinsker, 1978]).

Tras la segunda guerra mundial el desarrollo de la industria semiconductora impulsó las técnicas de difracción, ya que el estudio de los parámetros dinámicos de un cristal

demostró ser una excelente herramienta de caracterización de cristales perfectos o ligeramente deformados, caso común en las estructuras semiconductoras. Se desarrollaron difractómetros de alta resolución a partir de ideas ya introducidas con anterioridad [DuMond, 1937]. Básicamente, se intentaba mejorar las características del haz entregado por la fuente de rayos X, de forma que los perfiles experimentales no dependieran fuertemente de las condiciones de medida. Los objetivos se resumían en reducir la divergencia angular del haz incidente y obtener un haz monocromático. Los difractómetros de doble cristal, en los que se utilizaba la reflexión sobre un primer cristal de referencia para reducir la divergencia del haz y separar espacialmente las distintas líneas de emisión, supusieron un avance importante. Más tarde se utilizaron sistemas de reflexiones múltiples más o menos sofisticados que permitían optimizar una u otra característica del haz. Los difractómetros de alta resolución actuales utilizan colimadores de canal, es decir, bloques monocristalinos en los que se ha torneado una ranura o canal cuyas superficies reflejan el haz emitido por la lámpara [Tanner, 1993]. Tras varias reflexiones, la divergencia angular del haz se reduce hasta 10-15 segundos de arco, permitiendo el estudio de detalles muy finos en estructuras semiconductoras multicapa características de la optoelectrónica de nuestros días. Simultáneamente, mediante una combinación ingeniosa de reflexiones en los colimadores de canal se selecciona una de las líneas de emisión del blanco utilizado.

En los siguientes años se abordó el estudio de la absorción en los cristales. Borrmann descubrió la penetración anómala en la región de máxima reflectividad, y se estudiaron los efectos de interferencia característicos de cristales con distintos tipos de distorsión. Se avanzó en el conocimiento de los mecanismos de absorción en los cristales, que ya no se limitaban a la absorción fotoeléctrica, sino que incluían la dispersión difusa térmica y el efecto Compton.

La teoría dinámica de Ewald-Laue no era aplicable a cristales con deformaciones muy pequeñas, en los que aún tenían lugar fenómenos dinámicos. Estas deformaciones afectaban a los dos parámetros fundamentales del medio, su constante dieléctrica y su polarizabilidad. Al mismo tiempo se decidió que no era factible seguir suponiendo que el frente de onda del haz era mucho mayor que el cristal o, en otras palabras, que la onda incidente era una onda plana. Como consecuencia de estas objeciones, varios investigadores desarrollaron teorías dinámicas aplicables a cristales deformados, pero fue el trabajo de Takagi [Takagi, 1962, 1969] el que consiguió mayor resonancia. El sistema fundamental de ecuaciones de su teoría puede ser considerado como una forma generalizada de las relaciones de recurrencia de la teoría de Darwin. Otros investigadores avanzaron en la dirección marcada por Takagi obteniendo modelos aún más generales.

La formulación de Takagi se obtiene a partir de las ecuaciones de Maxwell a través de una aproximación semiclásica, al igual que la teoría de Ewald-Laue. Sin embargo, el modelo de Takagi es de una validez mucho más general. El aparato matemático de la nueva teoría es complicado, pero es posible obtener una solución analítica sencilla tras algunas simplificaciones severas pero fieles a la realidad. La primera consiste en suponer que sólo la onda incidente refractada y una onda difractada tienen amplitudes no despreciables, caso que se denomina aproximación de dos ondas. La segunda simplificación implica que la deformación sólo tiene lugar en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Esta aproximación es la más empleada hoy en día en el estudio de estructuras multicapa complicadas, características de los dispositivos utilizados en micro y optoelectrónica. Muchos programas de simulación de difractogramas a nivel de investigación y comerciales se basan en esta solución, con resultados muy adecuados para este tipo de materiales [Burgeat, 1968, 1969] [Hill, 1985] [Macrander, 1986] [Fewster, 1987].

La teoría dinámica no es, por supuesto, la teoría definitiva de la difracción de rayos X. De momento, la teoría "del futuro" es la teoría cuántica de la difracción, en la cual el campo de onda y el estado del cristal se consideran partes de un único sistema [Ewald, 1969]. Esta teoría fue formulada por primera vez por Born allá en 1942. En su contexto, la teoría cinemática representa la colisión simple entre el fotón y el cristal, mientras que la teoría dinámica incluye la colisión múltiple entre el fotón y el cristal. En ambos casos el cristal permanece en su estado fundamental, no excitado. En la teoría cuántica la dispersión múltiple tiene lugar conjuntamente con un posible cambio de estado del cristal, bien por la colisión del fotón con un fonón o un electrón, produciéndose fenómenos de tipo óptico, bien por la formación de estados excitados que sirven como antecedente de la emisión de radiación característica o tipo Auger. La formulación correcta de esta teoría haría innecesaria la inclusión *ad hoc* de otros efectos como los debidos a la temperatura, el efecto Compton o la absorción.

CAPÍTULO 2

TEORÍA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se resumen las dos grandes teorías de la difracción de rayos X, la teoría cinemática y la dinámica. El capítulo intenta ser una introducción formal de la mayoría de los conceptos que se desarrollan en el resto de esta tesis, y tiene en parte una intención didáctica, dada la carencia de textos en español que aborden la difracción de rayos X de alta resolución. Para aquellos lectores con pocos conocimientos del tema se recomienda la lectura previa del apéndice A, donde se resumen algunos conceptos muy básicos como las leyes de Bragg y Laue, el espacio recíproco, y se aclara parte de la terminología empleada.

2.2 TEORÍA CINEMÁTICA DE LA DIFRACCIÓN

La teoría cinemática fue formulada inicialmente por Laue cuando escribía el capítulo referente a la difracción de la *Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften* [Pinsker, 1978]. Los experimentos de Fridrich y Knipping le sirvieron de estímulo para desarrollar una teoría sencilla de la difracción en una distribución periódica tridimensional

de centros dispersores. En los siguientes apartados se resumen los conceptos fundamentales de esta teoría [Zachariasen, 1945].

2.2.1 DISPERSIÓN POR UN ELECTRÓN

Consideremos un electrón de carga $-e$ y masa m que se encuentra ligado al origen de un sistema de referencia cartesiano por una pequeña fuerza de recuperación. Supongamos que una onda plana monocromática de rayos X actúa sobre el electrón, definida como

$$\mathbf{E}_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

donde \mathbf{E}_0 representa la amplitud del campo eléctrico, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, donde ν_0 es la frecuencia, \mathbf{k}_0 es el vector de la onda incidente y \mathbf{r} es el vector de posición respecto al origen O. El vector de la onda incidente vale $\mathbf{k}_0 = (1/\lambda)\mathbf{u}_0$, donde λ es la longitud de onda de la radiación y \mathbf{u}_0 es el vector unitario de dirección. Supondremos que la frecuencia característica del electrón es mucho menor que la de los rayos X. La fuerza ejercida sobre el electrón por el campo eléctrico de la onda vale $-eE_0 \exp(i\omega_0 t)$. Suponiendo que la fuerza de enlace del electrón es despreciable, la fuerza ejercida será $m(d^2 \mathbf{x}/dt^2)$, donde \mathbf{x} es el desplazamiento del electrón. La solución estacionaria de la ecuación de movimiento es

$$\mathbf{x} = \frac{e}{m\omega_0^2} \mathbf{E}_0 \exp(i\omega_0 t) \quad (2.2)$$

El momento eléctrico del electrón es $-e\mathbf{x}$, lo cual permite escribir

$$-e\mathbf{x} = \mathbf{p}_e \exp(i\omega_0 t) \quad \mathbf{p}_e = -\frac{e^2}{m\omega_0^2} \mathbf{E}_0 \quad (2.3)$$

donde \mathbf{p}_e es el momento dipolar. La polarizabilidad α_e es por definición el momento dipolar por unidad de campo, luego

$$\alpha_e = -\frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (2.4)$$

La presencia de un dipolo eléctrico oscilante debe producir un campo eléctrico. Aplicando las leyes de Maxwell utilizando la expresión del momento eléctrico dada por (2.3), se obtiene la intensidad emitida por un electrón a una distancia R mucho mayor que la longitud de onda

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2 \sin \varphi}{mc^2 R} \right)^2 \quad (2.5)$$

donde $I_0 = (c/8\pi)E_0^2$ es la intensidad de la onda incidente y φ es el ángulo entre \mathbf{E}_0 y el vector de dirección del punto de observación. Si la onda incidente no está polarizada en una

determinada dirección, el ángulo φ es indeterminado y se debe sustituir el término $\sin^2 \varphi$ por su valor medio. Haciendo esto, la expresión de la intensidad emitida por el electrón queda

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.6)$$

donde 2θ es el ángulo entre la dirección de incidencia y la de emisión.

2.2.2 DISPERSIÓN POR UN ÁTOMO

Supongamos ahora que el núcleo de un átomo con Z electrones se sitúa en el origen de nuestro sistema de referencia. En un instante determinado la posición de los electrones vendrá dada por sus vectores de posición $r_1 \dots r_j \dots r_Z$. Bajo el efecto de un campo eléctrico cada uno de los electrones sufrirá un desplazamiento x_j de su posición de equilibrio. Análogamente a lo descrito en el apartado anterior, la solución estacionaria de la ecuación de movimiento de cada electrón será de la forma

$$x_j = \frac{e}{m\omega_0^2} E_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.7)$$

donde se debe observar que ahora $\mathbf{r}_j \neq 0$. Procediendo como en el caso de un único electrón se llega a la expresión de la amplitud instantánea en un punto suficientemente alejado del núcleo

$$\mathbf{E}_{at} = \mathbf{E}_e \sum_j \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.8)$$

donde $\mathbf{s} = 2\pi(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ y \mathbf{E}_e es la amplitud de la onda dispersada por un electrón medida en el punto de observación. El producto $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j$ mide la diferencia de fase entre la amplitud emitida por el átomo j y otro situado en el origen. Los electrones en el átomo están cambiando su posición tan rápidamente que es imposible medir la amplitud y la intensidad instantáneas emitidas y hay que manejar sus valores medios. De la intensidad total emitida sólo una parte es coherente, es decir, mantiene la misma longitud de onda de la onda incidente y da lugar a efectos de interferencia. La otra parte, la radiación incoherente o Compton, tiene una naturaleza distinta a la radiación coherente e incluye un ligero cambio de la longitud de onda. Debido a su no coherencia, la radiación Compton cumple el teorema de superposición y se calcula como la suma de las intensidades Compton emitidas por los átomos del cristal. Es, por tanto, independiente de la estructura cristalina del material y no nos interesa por el momento.

Sabemos que los electrones se pueden imaginar no como cargas puntuales, sino como distribuciones continuas de carga en torno al núcleo. En este caso la amplitud media se puede expresar según

$$E_e \sum_j \varphi_j \quad (2.9)$$

donde φ_j se define como

$$\varphi_j = \int \sigma_j \exp(is \cdot r_j) dv \quad (2.10)$$

donde σ_j es la probabilidad de encontrar el electrón j en el volumen dv . La amplitud media vale, por tanto,

$$E_e \int \sum_j \sigma_j \exp(is \cdot r_j) dv = E_e f_0 \quad (2.11)$$

donde se ha definido el factor de dispersión atómica f_0 según

$$f_0 = \int \sum_j \sigma_j \exp(is \cdot r_j) dv \quad (2.12)$$

El sumatorio $\sum_j \sigma_j$ representa la función de densidad electrónica $\rho(r)$, que se puede aproximar a una función con simetría esférica $U(r)$ de la forma

$$U(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (2.13)$$

De aquí se deduce que el factor de dispersión atómica se puede calcular según

$$f_0(s) = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (2.14)$$

donde $s = 2\pi|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|$. El factor de dispersión atómica f_0 indica la relación entre las amplitudes de la radiación emitida por un átomo y la de un único electrón en las mismas condiciones.

2.2.3 DISPERSIÓN ANÓMALA

Hasta este momento sólo se ha tenido en cuenta la fuerza ejercida sobre el electrón por el campo eléctrico de la onda, es decir, el término $m \frac{d^2 \mathbf{x}_j}{dt^2}$. Consideremos ahora la ecuación de movimiento que resulta al incluir la fuerza de enlace del electrón $-m\omega_j^2 \mathbf{x}_j$ y un término de amortiguamiento $-m\kappa_j \frac{d\mathbf{x}_j}{dt}$. La solución estacionaria es de la forma

$$\mathbf{x}_j = \frac{e}{m\omega_0^2} \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega_j}{\omega_0}\right)^2 - i \frac{\kappa_j}{\omega_0}} E_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.15)$$

donde ω_j representa la frecuencia característica del electrón j -ésimo. La amplitud dispersada por un átomo se puede seguir expresando de la forma $E_0 f$ si definimos un factor de dispersión atómica corregido f como

$$f = \sum_j \frac{\varphi_j}{1 - \left(\frac{\omega_j}{\omega_0}\right)^2 - i \frac{\kappa_j}{\omega_0}} \quad (2.16)$$

En el contexto de la mecánica cuántica los electrones se sustituyen por bandas de osciladores clásicos virtuales. Supongamos un átomo en el que todos los niveles están ocupados, de forma que cualquier transición a esos niveles está prohibida por el principio de Pauli. La frecuencia característica del electrón j -ésimo estaría relacionada con una transición desde su estado normal hasta algún estado excitado en el continuo. Por lo tanto, asumiremos que las posibles frecuencias características de los osciladores se encuentran entre ω_j e ∞ , con una función de distribución $w_j(\omega)$ dada por las probabilidades de las transiciones. El factor de dispersión atómica se puede expresar, de acuerdo con esto, como

$$f = \sum_j \varphi_j \int_{\omega_j}^{\infty} \frac{w_j d\omega}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 - i \frac{\kappa_j}{\omega_0}} \quad (2.17)$$

A partir de la expresión (2.16) se obtiene que $f \cong f_0$ a altas frecuencias. Podemos por tanto suponer que la integral de la ecuación (2.17) vale $1 + \xi_j + i\eta_j$ y decir que

$$f = f_0 + \sum_j \varphi_j (\xi_j + i\eta_j) = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (2.18)$$

donde $\Delta f'$ y $\Delta f''$ se denominan partes real e imaginaria del factor de corrección de dispersión anómala.

2.2.4 DISPERSIÓN POR UNA CELDILLA UNIDAD

Hasta ahora hemos estudiado las amplitudes de las ondas emitidas por un electrón y un átomo sometidos a la excitación de una onda plana. Antes de acometer el cálculo de la difracción en un cristal, parece sensato hacer uso de la estructura periódica del mismo, por lo que analizaremos la amplitud difractada por la celdilla unidad del cristal. Supongamos que hay s átomos en la celdilla unidad y que el núcleo del átomo k se encuentra en la posición

$$\mathbf{r}_k = x_k \mathbf{a} + y_k \mathbf{b} + z_k \mathbf{c} \quad (2.19)$$

La celdilla que contiene el átomo k se encuentra a su vez en el punto de la red definido por

$$\mathbf{r}_{mpq} = m\mathbf{a} + p\mathbf{b} + q\mathbf{c} \quad (2.20)$$

respecto a un punto origen en el cristal. La posición del átomo k en la red es por tanto

$$\mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{mpq} \quad (2.21)$$

Los electrones se concentran en torno al núcleo según una función de densidad $U(\mathbf{r})$ descrita en (2.13). La distribución electrónica en el cristal se puede aproximar por la superposición de las funciones de densidad correspondientes a cada átomo con la periodicidad de la red cristalina. La densidad electrónica en un punto \mathbf{r} próximo al átomo k de la celdilla mpq es

$$U_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{mpq}) \quad (2.22)$$

La concentración de electrones en el cristal $n(\mathbf{r})$ se puede expresar como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{mpq} \sum_k U_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{mpq}) \quad (2.23)$$

donde el sumatorio en k se extiende a todos los átomos contenidos en la celdilla unidad y el sumatorio en mpq se extiende a todos los puntos de la red. La amplitud emitida por un volumen dV debe ser proporcional al valor de $n(\mathbf{r})$, es decir, proporcional a

$$\int n(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (2.24)$$

Introduciendo (2.23) en esta expresión y tras alguna manipulación se llega a la siguiente expresión

$$\sum_{mpq} \exp(-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mpq}) \sum_k f_k \exp(-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_k) \quad (2.25)$$

donde f_k es el factor de dispersión atómica ya descrito en (2.17). El segundo sumatorio de la expresión anterior recibe el nombre de factor de estructura F'

$$F' = \sum_k f_k \exp(-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_k) \quad (2.26)$$

El factor de estructura F' depende del tipo de átomos que forman la celdilla unidad a través de sus factores de dispersión f_k y de la propia distribución de los átomos en la celdilla según el valor del término $\exp(-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_k)$.

2.2.5 DISPERSIÓN POR UN CRISTAL

Supongamos que las dimensiones del cristal son pequeñas comparadas con la distancia entre el cristal y el punto de observación. Situaremos el origen en una esquina de una celdilla unidad cualquiera. La posición de las demás celdillas se puede definir mediante el vector de posición $\mathbf{r}_{mpq} = m\mathbf{a}_1 + p\mathbf{a}_2 + q\mathbf{a}_3$, donde por comodidad se han designado los vectores unitarios de la red \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} como \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 . De acuerdo con el apartado 2.2.4, la amplitud emitida por un cristal se puede calcular como la suma de las contribuciones de todas las

celdillas teniendo en cuenta las diferencias de fase entre dichas contribuciones. Así, si la contribución de la celdilla situada en \mathbf{r}_{mpq} es de la forma $E_e F \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mpq})$, donde $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mpq}$ es la diferencia de fase respecto a la radiación emitida por la celdilla unidad en el origen, la amplitud total emitida por el cristal es

$$E_{\text{total}} = E_e F \sum_{mpq} \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mpq}) \quad (2.27)$$

en donde el sumatorio debe extenderse a todas las celdillas que forman el cristal. Por comodidad supondremos que el cristal es un paralelepípedo de bordes $N_1 \mathbf{a}_1$, $N_2 \mathbf{a}_2$ y $N_3 \mathbf{a}_3$, por lo que el número total de celdillas que forman el cristal es $N_1 N_2 N_3 = N$. El sumatorio contenido en la expresión (2.27) se puede descomponer en

$$\sum_{mpq} \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mpq}) = \sum_0^{N_1-1} \exp(i\mathbf{m}\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_1) \sum_0^{N_2-1} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_2) \sum_0^{N_3-1} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_3) \quad (2.28)$$

Aquí cada sumatorio se puede calcular aplicando la conocida relación para una serie geométrica, resultando la expresión de la amplitud relativa

$$\frac{E_{\text{total}}}{E_e} = F \prod_i \frac{\exp(iN_i \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_i) - 1}{\exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_i) - 1} \quad (2.29)$$

La intensidad relativa se calcula a partir de la amplitud relativa multiplicándola por su complejo conjugado, y resulta

$$\frac{I_{\text{total}}}{I_e} = |F|^2 \prod_i \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_i \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_i}{\sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_i} \quad (2.30)$$

Recordemos que $\mathbf{s} = 2\pi(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$, donde \mathbf{k}_0 y \mathbf{k} son los vectores de las ondas incidente y difractada respectivamente. La ecuación (2.30) da la intensidad difractada en función de la dirección de incidencia y de la estructura del cristal. La intensidad es máxima cuando el vector \mathbf{s} cumple la ecuación de Laue (ver apéndice A), es decir, cuando $\mathbf{s} = 2\pi \mathbf{B}_H$. En este caso la intensidad vale

$$I_{\text{total}} = I_e |F_H|^2 N^2 \quad (2.31)$$

donde F_H es el factor de estructura para $\mathbf{s} = \mathbf{s}_H = 2\pi \mathbf{B}_H$, es decir,

$$F_H = \sum_k f_k \exp(-i2\pi \mathbf{B}_H \cdot \mathbf{r}_k) \quad (2.32)$$

Una aspecto interesante de la ecuación (2.30) es que la intensidad se concentra en torno al máximo de difracción y es muy pequeña fuera de él, excepto cuando N_1 , N_2 o N_3 son muy pequeños.

2.2.6 ABSORCIÓN

La expresión (2.30) de la intensidad en un cristal se ha calculado sin tener en cuenta el efecto del medio cristalino sobre la onda incidente. Sin embargo, cuando un haz de rayos X atraviesa un material sufre absorción, es decir, parte de la energía incidente se emplea en diversos procesos. Uno de ellos es la absorción verdadera o fotoeléctrica, en la que parte de la energía de la radiación incidente se emplea en la emisión de un electrón, quedando el átomo correspondiente en un estado de no equilibrio. El otro proceso de absorción consiste en la transferencia de energía desde la radiación incidente a la dispersada, que puede tener lugar mediante dispersión coherente y mediante dispersión incoherente (efecto Compton). Según la ecuación (2.30) la dispersión coherente sólo es importante cuando se cumplen las ecuaciones de Laue. En caso contrario se habla de absorción normal, debida a la combinación de la emisión de fotoelectrones y el efecto Compton. Cuando las ecuaciones de Laue se verifican, la energía incidente se emplea en producir ondas difractadas intensas, fenómeno denominado extinción primaria.

La absorción normal se describe mediante el coeficiente de absorción lineal μ , que se define como

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad (2.33)$$

de donde se deduce que

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.34)$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente en la superficie del cristal e I es la intensidad a la profundidad x . Si D es la máxima dimensión del cristal, la absorción normal es despreciable siempre que $\mu D \ll 1$. Por la expresión (2.30) sabemos que la intensidad difractada disminuye a medida que el cristal es más pequeño. Por tanto, en el caso límite de cristales muy pequeños es justificable despreciar la absorción normal y la extinción. Experimentalmente se ha comprobado que este límite se encuentra en cristales del orden de $1\mu\text{m}$. Por lo tanto, la ecuación (2.30) representa una solución asintótica válida para cristales inferiores o iguales a $1\mu\text{m}$.

2.3 TEORÍA DINÁMICA DE LA DIFRACCIÓN

En la teoría cinemática de la difracción presentada en la sección anterior no se incluyen los fenómenos de absorción y de extinción. Esta teoría sólo es válida en el caso límite de

cristales muy pequeños. En los siguientes apartados se describe esquemáticamente la teoría dinámica de la difracción, en la que se tiene en cuenta la interacción entre la radiación incidente y difractada [Zachariasen, 1945]. La absorción se puede incluir fácilmente en la teoría cinemática multiplicando la intensidad difractada por el término $\exp(-\mu x)$, donde μ es el coeficiente de absorción lineal, x es el camino recorrido en el cristal y la media se ha realizado a lo largo de todos los recorridos en consideración. La absorción tiene lugar para cualquier dirección de incidencia, mientras que la extinción sólo es importante cuando el vector de la onda incidente es tal que la ecuación de Laue se cumple para uno o varios vectores de la red recíproca. Por lo tanto, la teoría dinámica no afecta en gran medida a los resultados de la teoría cinemática en lo que a las direcciones de difracción se refiere, pero sí difiere sensiblemente respecto a la intensidad difractada en la proximidad de los máximos de difracción.

2.3.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES

En la teoría cinemática se asumía que la onda incidente no experimentaba ningún cambio al entrar en el medio cristalino, es decir, que la expresión

$$\mathbf{E}_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0^* \cdot \mathbf{r}) \quad (2.35)$$

representa a la onda incidente tanto fuera como dentro del cristal. En esta ecuación $\mathbf{k}_0^* = (1/\lambda_0) \mathbf{u}_0^*$, donde λ_0 es la longitud de onda en el vacío y \mathbf{u}_0^* es la dirección de propagación en el exterior del cristal. Por consiguiente, se despreciaba la contribución al campo eléctrico en el interior del cristal procedente de las ondas difractadas. Sin embargo, las ondas difractadas dependen de la onda incidente que, a su vez, depende de las ondas difractadas. Así, las ondas incidente y difractadas forman un sistema acoplado en el interior del medio cristalino [Ewald, 1969]. Debido a esta interacción, la ecuación (2.35) ya no representa correctamente la onda incidente en el interior del cristal u onda refractada. Supongamos por comodidad que la onda expresada por (2.35) penetra en un cristal limitado por un plano, cuya orientación está definida mediante el vector unitario \mathbf{n} normal al plano y dirigido hacia el interior del cristal. Si se escoge el origen en la superficie de este plano, la ecuación del plano es $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$. La onda incidente en el interior del cristal u onda refractada viene dada por

$$\mathbf{D}_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \beta_0 \cdot \mathbf{r}) \quad (2.36)$$

donde la amplitud \mathbf{D}_0 y el vector de onda β_0 se calculan atendiendo a las siguientes consideraciones: (a) En la interfase $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$ la onda incidente externa (ecuación (2.35)) debe acoplarse a la onda incidente interna dada por (2.36). (b) La onda incidente interna o

refractada y las ondas difractadas internas con las que está acoplada forman un conjunto autoconsistente.

Para el cálculo de β_0 es útil tener en cuenta que para los rayos X la constante dieléctrica es muy próxima a la unidad. Esto nos permite expresar el índice de refracción como $1 + \delta_0$, donde δ_0 es una cantidad muy pequeña. Por lo tanto

$$\beta_0^2 = k_0^2 (1 + \delta_0)^2 \approx k_0^2 (1 + 2\delta_0) \quad (2.37)$$

En la interfase los términos exponenciales de las expresiones (2.35) y (2.36) deben coincidir. Esto es así si $\beta_0 = k_0^e + \Delta n$. Teniendo en cuenta (2.37) se llega a

$$\beta_0 = k_0^e + \frac{k_0 \delta_0}{\gamma_0} n \quad (2.38)$$

donde $\gamma_0 = n \cdot u_0^e$ es el coseno de dirección de la onda incidente. En la interfase las componentes perpendiculares de los vectores de desplazamiento y las componentes tangenciales de los vectores de campo deben ser continuos. Puesto que la constante dieléctrica es muy próxima a la unidad, estas condiciones de contorno se pueden aproximar por

$$\mathbf{D}_0 \approx \mathbf{E}_0^e \quad (2.39)$$

Para conocer la onda incidente interna nos queda aún por determinar el índice de refracción $1 + \delta_0$.

Al comienzo de esta sección hemos señalado que los resultados de la teoría cinemática respecto a las direcciones de las ondas difractadas deben ser válidos con gran precisión en el marco de la teoría dinámica. Así, según la teoría cinemática a cada onda difractada está asociado un vector de la red recíproca \mathbf{B}_H tal que el vector de la onda difractada es igual a $\mathbf{k}_0 + \mathbf{B}_H$. Por analogía, podemos suponer que el vector de la onda difractada en la teoría dinámica se puede expresar como $\beta_0 + \mathbf{B}_H$. Por consiguiente, el campo de onda en el interior del cristal, correspondiente a la onda refractada y al conjunto de ondas difractadas, se puede expresar de la siguiente forma

$$\mathbf{D} = \sum_H \mathbf{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \beta_H \cdot \mathbf{r}) \quad (2.40)$$

donde $\beta_H = \beta_0 + \mathbf{B}_H$. La expresión (2.40) representa un conjunto de ondas acopladas, donde las amplitudes \mathbf{D}_H no son independientes y deben satisfacer la condición de autoconsistencia.

Al estudiar la ecuación de Laue vimos que si el vector recíproco \mathbf{B}_H no cae sobre la superficie de la esfera de reflexión no se produce ninguna onda difractada, es decir, $\mathbf{D}_H \approx 0$. Puede ocurrir, por el contrario, que se cumpla la condición de Laue simultáneamente para varios vectores \mathbf{B}_H , que caen sobre la esfera de reflexión, produciéndose varias ondas difractadas. Sin embargo, el caso práctico que más nos interesa, y el más frecuente experimentalmente, es que la onda incidente produzca una única onda difractada, caso que se denomina aproximación de dos ondas. En el apartado 2.3.4 se verá este caso con detalle. Antes haremos un inciso para referirnos a la constante dieléctrica en el cristal.

2.3.2 LA CONSTANTE DIELECTRICA EN UN MEDIO CRISTALINO

La constante dieléctrica ε se relaciona con la polarizabilidad α a través de

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha} \approx 1 + 4\pi\alpha \quad (2.41)$$

donde se ha tenido en cuenta que α es mucho menor que la unidad. La polarizabilidad α viene dada por

$$\alpha = -\frac{e^2}{m\omega_0^2} \sum_j (1 + \xi_j + i\eta_j) \Omega_j \quad (2.42)$$

donde $\Omega_j(\mathbf{r})$ es una función que representa la distribución de electrones del tipo j en la celdilla unidad y que se define según

$$\Omega_j(\mathbf{r}) = \sum_k \sigma_j^k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (2.43)$$

siendo σ_j^k la probabilidad de encontrar electrones de tipo j en el átomo k -ésimo. Según la ecuación (2.41) en la región de los rayos X no es necesario distinguir entre la polarizabilidad y la susceptibilidad eléctrica del medio. Además, la constante dieléctrica tiene carácter escalar más que tensorial, y es una función periódica con la misma periodicidad de la red. Por tanto, si definimos una función $\psi = 4\pi\alpha$, ψ se puede expresar mediante sus coeficientes de Fourier:

$$\psi = 4\pi\alpha = \sum_H \psi_H \exp(-i2\pi\mathbf{B}_H \cdot \mathbf{r}) \quad (2.44)$$

Los coeficientes ψ_H se calculan según

$$\psi_H = -\frac{4\pi e^2 F_H}{m\omega_0^2 V} \quad (2.45)$$

donde F_H es el factor de estructura para el vector recíproco \mathbf{B}_H y V es el volumen de la celdilla unidad.

El índice de refracción se calcula teniendo en cuenta que su cuadrado es igual a la constante dieléctrica y que ψ es una cantidad pequeña, esto es

$$n^2 = \epsilon = 1 + \psi \approx \left(1 + \frac{1}{2}\psi\right)^2 \quad (2.46)$$

con lo cual

$$n = 1 + \frac{1}{2}\psi \quad (2.47)$$

El factor de estructura es un número complejo, luego a través de (2.45) y (2.47) resulta que el índice de refracción es complejo también. El carácter complejo del índice de refracción indica que la dispersión está acompañada de absorción. Este proceso de absorción corresponde a la emisión de fotoelectrones o verdadera absorción, ya comentada en el apartado 2.2.6. La función ψ se puede descomponer en sus partes real e imaginaria $\psi = \psi' + i\psi''$ a partir de la expresión (2.42), y de aquí se puede conocer n . La parte imaginaria del índice de refracción, $\frac{1}{2}\psi''$, se relaciona con el coeficiente de absorción lineal μ según

$$\mu = -\frac{2\pi\psi''}{\lambda_0} \quad (2.48)$$

Al ser una función periódica, el índice de refracción se puede expresar mediante su serie de Fourier. El valor medio de la parte real del índice de refracción vale $1 + \frac{1}{2}\overline{\psi'}$, donde $\overline{\psi'}$ es el coeficiente de orden cero de la serie de Fourier dado por

$$\overline{\psi'} = \psi_0' = -\frac{4\pi e^2}{m\omega_0^2 V} \sum_j (1 + \xi_j) Z_j \quad (2.49)$$

siendo Z_j el número de electrones del tipo j por celdilla unidad.

2.3.3 SISTEMA FUNDAMENTAL DE ECUACIONES DE LA TEORÍA DINÁMICA

Una vez estudiadas las formas del campo de onda \mathbf{D} en el interior del cristal (2.40) y del vector de onda β_H de las ondas difractadas, se puede abordar la resolución de las ecuaciones de Maxwell. Para ello sabemos que la constante dieléctrica del material es $\epsilon = 1 + \psi$, siendo ψ una pequeña cantidad, y supondremos que la permeabilidad magnética

es la unidad y que la densidad de corriente es nula [Zachariasen, 1945]. La resolución de las ecuaciones de Maxwell lleva al siguiente conjunto de ecuaciones

$$\sum_L \{ \psi_{H \cdot L} (\beta_H \cdot D_L) B_H - \psi_{H \cdot L} \beta_H^2 D_L \} = (k_0^2 - \beta_H^2) D_H \quad (2.50)$$

que se denomina sistema fundamental de ecuaciones de la teoría dinámica.

Si tomamos el caso en que la ecuación de Laue no se cumple, todas las ondas difractadas serán de amplitud despreciable, esto es, $D_0 \neq 0$ mientras que $D_H \approx 0$ para $H \neq 0$. El sistema fundamental se reduce en este caso a

$$\beta_0^2 = \frac{k_0^2}{1 - \psi_0} \Rightarrow \beta_0 \approx k_0 \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0 \right) \quad (2.51)$$

indicando que el índice de refracción para la onda refractada debe ser igual que el índice de refracción medio del medio cristalino. El campo de onda está, por fin, totalmente definido mediante la condición de autoconsistencia (2.51) y las condiciones de contorno (2.38) y (2.39).

2.3.4 SOLUCIÓN PARA EL CASO DE DOS ONDAS INTERNAS

Supongamos que la dirección de incidencia es tal que sólo un punto de la red recíproca correspondiente a B_H cae sobre la superficie de la esfera de reflexión. En este caso podemos suponer que tenemos $D_0 \neq 0$, $D_H \neq 0$, y $D_L \approx 0$ para $L \neq \{0, H\}$. En este caso, el sistema fundamental (2.50) se reduce a

$$\begin{aligned} \psi_H (\beta_0 \cdot D_H) \beta_0 - \psi_H \beta_0^2 D_H &= [k_0^2 - \beta_0^2 (1 - \psi_0)] D_0 \\ \psi_H (\beta_H \cdot D_0) \beta_H - \psi_H \beta_H^2 D_0 &= [k_0^2 - \beta_H^2 (1 - \psi_0)] D_H \end{aligned} \quad (2.52)$$

Tenemos, además, que

$$\beta_0^2 = k_0^2 (1 + 2\delta_0) \quad \beta_H^2 = k_0^2 (1 + 2\delta_H) \quad (2.53)$$

por lo que $1 + \delta_0$ y $1 + \delta_H$ son los índices de refracción de las ondas incidente (refractada) y difractada respectivamente. Manipulando las ecuaciones fundamentales se llega a

$$\begin{aligned} (2\delta_0 - \psi_0) D_0 - \psi_H \sin \chi D_H &= 0 \\ -\psi_H \sin \chi D_0 + (2\delta_H - \psi_0) D_H &= 0 \end{aligned} \quad (2.54)$$

siendo χ el ángulo entre D_0 y β_H . Este sistema de ecuaciones lineal y homogéneo representan las condiciones de autoconsistencia.

El valor del ángulo χ depende del estado de polarización de la onda incidente. Para polarización normal \mathbf{D}_0 es perpendicular al plano que contiene β_0 y β_H , por lo que $\chi = \frac{\pi}{2}$. Para polarización paralela \mathbf{D}_0 se encuentra en el plano formado por β_0 y β_H , y resulta que $\chi = \frac{\pi}{2} - 2\theta$, donde 2θ es el ángulo de dispersión respecto a la dirección de incidencia. Para polarización normal $\sin \chi = 1$ y para polarización paralela $\sin \chi = \cos 2\theta$. Por simplicidad, a partir de ahora manejaremos las expresiones para polarización normal. Las expresiones correspondientes para polarización paralela se obtienen sin más que sustituir ψ_H y $\psi_{\bar{H}}$ en todas las ecuaciones por $\psi_H \cos 2\theta$ y $\psi_{\bar{H}} \cos 2\theta$.

El sistema (2.54) tiene una solución no trivial si su determinante se anula, es decir, si se cumple que

$$(2\delta_0 - \psi_0)(2\delta_H - \psi_H) = \psi_H \psi_{\bar{H}} \sin^2 \chi \quad (2.55)$$

La solución no trivial es

$$x = \frac{D_H}{D_0} = \frac{2\delta_0 - \psi_0}{\psi_H \sin \chi} \quad (2.56)$$

Sabemos por otra parte que $\beta_H = \beta_0 + \mathbf{B}_H$. Incluyendo la expresión de β_0 dada por (2.38) obtenemos

$$\beta_H = \mathbf{k}_0^* + \frac{k_0 \delta_0}{\gamma_0} \mathbf{n} + \mathbf{B}_H \quad (2.57)$$

Combinando (2.53) y (2.57) podemos obtener la siguiente expresión de δ_H

$$\delta_H = \frac{1}{b} \delta_0 + \frac{1}{2} \alpha_H \quad (2.58)$$

donde b y α_H son dos importantes parámetros definidos como

$$\frac{1}{b} = 1 + \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{B}_H}{\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_0^*} \quad (2.59)$$

$$\alpha_H = \frac{1}{k_0^2} [B_H^2 + 2\mathbf{k}_0^* \cdot \mathbf{B}_H] \quad (2.60)$$

Debemos tener en cuenta que estamos limitados al caso en que la ecuación de Laue se satisface con gran exactitud para el vector recíproco \mathbf{B}_H . Podemos expresar este vector como la diferencia $\mathbf{k}_H^B - \mathbf{k}_0^B = \mathbf{B}_H$, donde \mathbf{k}_H^B y \mathbf{k}_0^B son los vectores de las ondas difractada e incidente para el caso particular en que se cumple la ecuación de Laue. En este caso, el parámetro b se puede expresar como

$$b = \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_0^e}{\mathbf{n} \cdot [\mathbf{k}_0^e + \mathbf{k}_H^B - \mathbf{k}_0^B]} \approx \frac{\gamma_0}{\gamma_H} \quad (2.61)$$

donde $\gamma_0 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_0^B$ y $\gamma_H = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_H^B$ son los cosenos de dirección del haz incidente y difractado respectivamente. b se denomina factor de asimetría y es muy importante a la hora de estudiar reflexiones asimétricas, como se verá en otros capítulos. La expresión del parámetro α_H se puede expresar de una forma más sencilla (ver el apéndice B) como

$$\alpha_H = 2(\theta_B - \theta) \sin(2\theta_B) \quad (2.62)$$

donde θ_B es el ángulo exacto (cinemático) de Bragg y θ es el ángulo de incidencia. α_H se denomina parámetro de desviación e indica el grado de separación angular del haz incidente respecto de la posición de Bragg teórica.

La ecuación (2.55) determina los valores posibles del índice de refracción de la onda incidente y difractada en función del vector de onda incidente. Esta ecuación se denomina ecuación o superficie de dispersión, que para polarización normal toma la forma

$$(2\delta_0 - \psi_0) \left(\frac{2}{b} \delta_0 - \psi_0 + \alpha_H \right) = \psi_H \psi_{\bar{H}} \quad (2.63)$$

que se puede expresar de forma alternativa mediante el cociente de amplitudes $x = D_H/D_0$ como sigue

$$x^2 + x \left[(1-b) \frac{\psi_0}{\psi_{\bar{H}}} + \frac{b}{\psi_H} \alpha_H \right] - b \frac{\psi_H}{\psi_{\bar{H}}} = 0 \quad (2.64)$$

Las soluciones de la ecuación de dispersión son de la forma

$$\delta_0', \delta_0'' = \frac{1}{2} \left\{ \psi_0 - z \pm \sqrt{q + z^2} \right\} \quad (2.65)$$

$$x_{1,2} = \frac{-z \pm \sqrt{q + z^2}}{\psi_{\bar{H}}} \quad (2.66)$$

donde se ha llamado

$$z = \frac{1-b}{2} \psi_0 + \frac{b}{2} \alpha \quad q = b \psi_H \psi_{\bar{H}} \quad (2.67)$$

Como se ve, hay dos posibles soluciones de x (o de δ_0), con lo cual hay dos ondas refractadas y dos difractadas en el interior del cristal en el caso general. Las ondas refractadas en el cristal tienen la forma descrita por (2.36), es decir

$$\exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{r}) [D_0' \exp(-i\phi_1 t) + D_0'' \exp(-i\phi_2 t)] \quad (2.68)$$

y, análogamente, las ondas difractadas valen

$$\exp(i\omega_0 t - i2\pi(\mathbf{k}_0^e + \mathbf{B}_H) \cdot \mathbf{r}) [x_1 D_0' \exp(-i\varphi_1 t) + x_2 D_0'' \exp(-i\varphi_2 t)] \quad (2.69)$$

donde se ha llamado

$$\varphi_1 = 2\pi \frac{k_0 \delta_0'}{\gamma_0} \quad \varphi_2 = 2\pi \frac{k_0 \delta_0''}{\gamma_0} \quad t = \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \quad (2.70)$$

La onda incidente externa penetra en el cristal a través del plano frontera $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$, donde se debe cumplir la condición de contorno con la onda refractada. Esto implica que

$$D_0' + D_0'' = E_0^e \quad (2.71)$$

expresión que constituye una condición de contorno.

Esta única condición de contorno no permite, sin embargo, determinar unívocamente las ondas refractada y difractada en el cristal porque el cociente D_0'/D_0'' es arbitrario. Es necesario imponer algún nuevo límite espacial al medio para poder determinar la relación de amplitudes.

2.3.5 SOLUCIÓN GENERAL PARA LÁMINAS CRISTALINAS DE CARAS PARALELAS

En el apartado anterior se ha obtenido la expresión general para un campo de onda de rayos X autoconsistente en el interior de un medio cristalino. Se ha supuesto que la onda incidente penetraba en el cristal a través de un plano frontera y que producía una onda difractada en el interior. Pero para obtener una solución única se vio que no era suficiente con la condición de contorno sobre el plano frontera, sino que era necesario considerar un cristal limitado espacialmente. Por ello supondremos que el cristal es una lámina de espesor t_0 e ilimitado lateralmente. Las ecuaciones de los dos planos frontera son $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$ y $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = t_0$. Aunque la onda incidente penetra en el cristal a través del plano $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$, la onda difractada puede salir al exterior atravesando este mismo plano o a través de $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = t_0$, según se ilustra en la figura 2.1. Las condiciones de contorno son distintas en cada caso, por lo que deberíamos considerar cada uno por separado. Cuando la onda difractada sale por $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$, el factor de asimetría b definido en (2.61) es negativo. Este caso se denomina caso de Bragg y se habla de reflexión de Bragg. Si la onda difractada atraviesa la lámina cristalina y sale por el plano $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = t_0$, el factor de asimetría b es positivo. Este es el caso de Laue o transmisión de Laue. En lo siguiente nos interesaremos únicamente por la reflexión de Bragg, por ser el tipo de geometría usada en los experimentos de difracción de rayos X.

En el caso de Bragg b es negativo y la onda difractada emerge a través del plano $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$, mientras que se anula en el plano $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = t_0$. Esto nos proporciona la siguiente condición de contorno

$$c_1 x_1 D'_0 + c_2 x_2 D''_0 = 0 \quad (2.72)$$

donde $c_1 = \exp(-i\varphi_1 t_0)$ y $c_2 = \exp(-i\varphi_2 t_0)$, que se añade a la condición (2.71). Estas dos condiciones nos permiten decir que

$$D'_0 = \frac{c_2 x_2}{c_2 x_2 - c_1 x_1} F_0^e \quad D''_0 = -\frac{c_1 x_1}{c_2 x_2 - c_1 x_1} F_0^e \quad (2.73)$$

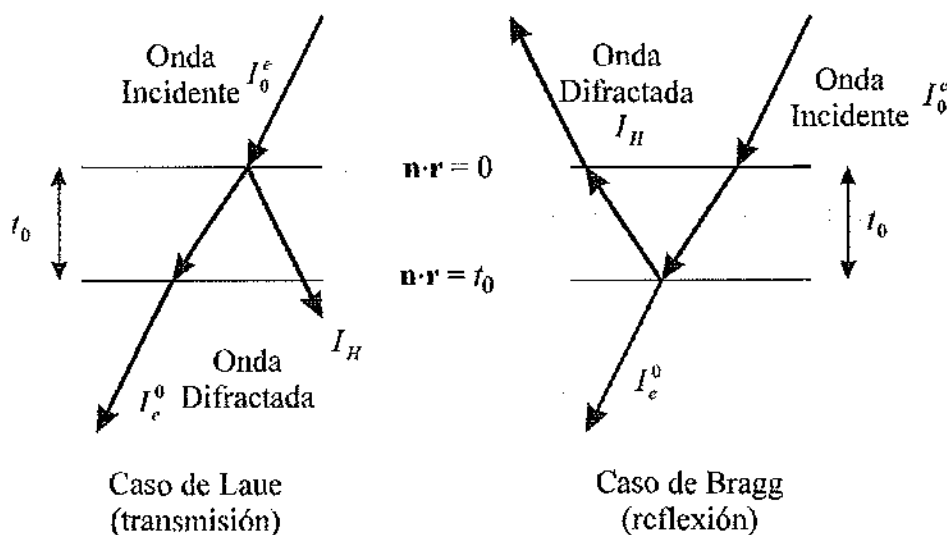


Figura 2.1. Representación de los casos de Laue y de Bragg.

Utilizando las ecuaciones (2.69) y (2.73) se llega al siguiente resultado para la intensidad de la onda difractada en $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$

$$\frac{I_H}{I_0^e} = \left| \frac{x_1 x_2 (c_1 - c_2)}{c_2 x_2 - c_1 x_1} \right|^2 \quad (2.74)$$

La intensidad I_0^e viene dada por (2.68) y (2.73), y vale

$$\frac{I_e^0}{I_0^e} = \left| \frac{c_1 c_2 (x_2 - x_1)}{c_2 x_2 - c_1 x_1} \right|^2 \quad (2.75)$$

La ecuación (2.74) es la solución general para una lámina cristalina. Su expresión explícita es muy complicada (ver ecuación [3.139] en el libro de W H Zachariasen, 1945) y no se escribe aquí. Hay que recordar que es válida para polarización normal, aunque la misma forma sirve para polarización paralela sin más que sustituir ψ_H y ψ_H por $\psi_H \cos 2\theta$ y $\psi_H \cos 2\theta$. Es muy complicado estudiar la fórmula de intensidad para el caso general de un

cristal absorbente de espesor t_0 arbitrario. En general se abordan por separado el caso ideal no absorbente y el absorbente, y se aproxima las ecuaciones para láminas muy delgadas, muy gruesas o intermedias. No es nuestra intención detallar la teoría dinámica hasta este punto, por lo que simplemente en el apartado siguiente se describirán algunas de sus consecuencias interesantes para la caracterización de materiales semiconductores epitaxiales. Pero antes hagamos algunas consideraciones sobre la potencia difractada.

Supongamos que S_H es la sección perpendicular del haz difractado y $P_H = S_H I_H$ la potencia difractada. Análogamente, S_0 y $P_0 = S_0 I_0^e$ designan la sección perpendicular del haz incidente y su potencia. Si la anchura del haz incidente es grande comparada con la profundidad de penetración de los rayos X en el cristal, podremos decir que $\frac{S_H}{S_0} = \left| \frac{\gamma_H}{\gamma_0} \right| = \frac{1}{|b|}$. El cociente de potencias $\frac{P_H}{P_0} = \frac{1}{|b|} \frac{I_H}{I_0^e}$ es función del parámetro de desviación α_H , que está relacionado con el ángulo de incidencia θ durante el experimento de difracción. Por lo tanto, un difractograma consiste en tomar los valores del cociente de potencias en función del ángulo θ .

2.4 ALGUNAS CONCLUSIONES SOBRE LA TEORÍA DINÁMICA

De la teoría dinámica resumida en el apartado anterior se pueden deducir algunas propiedades interesantes que permiten entender el aspecto del perfil de difracción de un cristal perfecto y que se comentan a continuación.

La ley de Bragg determina un valor único y exacto del ángulo de incidencia para el que tiene lugar la reflexión del haz. Sin embargo, la teoría dinámica indica que hay un margen angular estrecho en el que el haz difractado tiene una intensidad no nula. La anchura de la curva de reflectividad medida a media altura del máximo (*FWHM*) viene dada por la expresión siguiente [Bartels, 1983]

$$FWHM = \frac{2,12 r_e \lambda^2 |F_H'|}{\pi V \sin 2\theta} \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right)^{1/2} \quad (2.76)$$

donde r_e es el radio clásico del electrón y F_H' es la parte del factor de estructura que contiene únicamente contribuciones de las partes reales de los factores de dispersión atómica. Según esta expresión la anchura de la curva de reflectividad depende sensiblemente de la asimetría de la reflexión.

La posición del máximo de reflexión no coincide tampoco con la deducida a partir de la ley de Bragg, sino que se separa de ella por un valor determinado por [Gailhanou, 1993]

$$\Delta\theta = \frac{r_e \lambda^2 |F'_0|}{2,12\pi V \sin 2\theta} \left(1 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right) \quad (2.77)$$

donde F'_0 es el factor de estructura del haz incidente.

Veamos este comportamiento a través de un ejemplo. La figura 2.2 muestra las curvas de reflectividad de un cristal de germanio para distintas reflexiones, la simétrica 004, la incidencia rasante 224+ y la salida rasante 224-. Se observa claramente que tanto la anchura como la posición de los picos respecto a la posición de Bragg cinemática dependen sensiblemente de la asimetría de la reflexión.

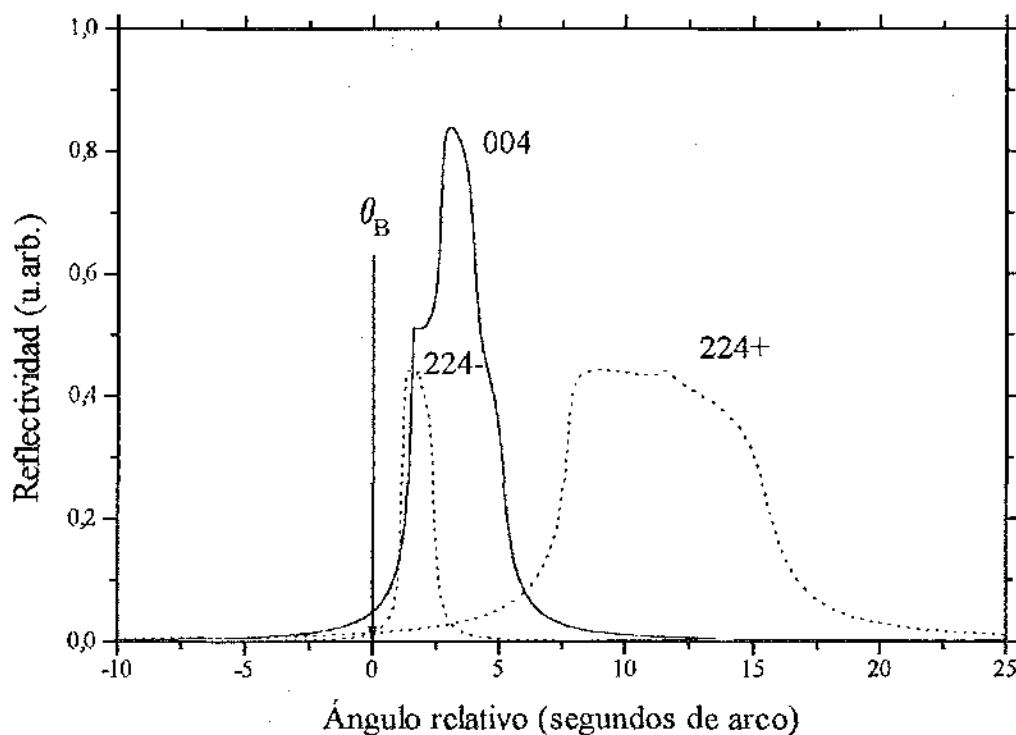


Figura 2.2. Curvas de reflectividad de las reflexiones 004, 224+ y 224- de un cristal grueso y absorbente de germanio.

Otro ejemplo del pico de reflexión de un cristal perfecto se muestra en la figura 2.3. En ella se muestra la reflexión 333 de un cristal de arseniuro de galio (GaAs) cortado según la orientación (111)B. En la figura se representa la reflectividad para las dos polarizaciones de

la radiación. En este caso el ángulo de Bragg vale $\theta_B = 45,069^\circ$, por lo que la polarización paralela tiene muy poca intensidad, ya que el término $|\cos 2\theta_B| = 0,0024 \approx 0$. Esta reflexión actúa como un polarizador que sólo refleja la polarización normal del haz incidente.

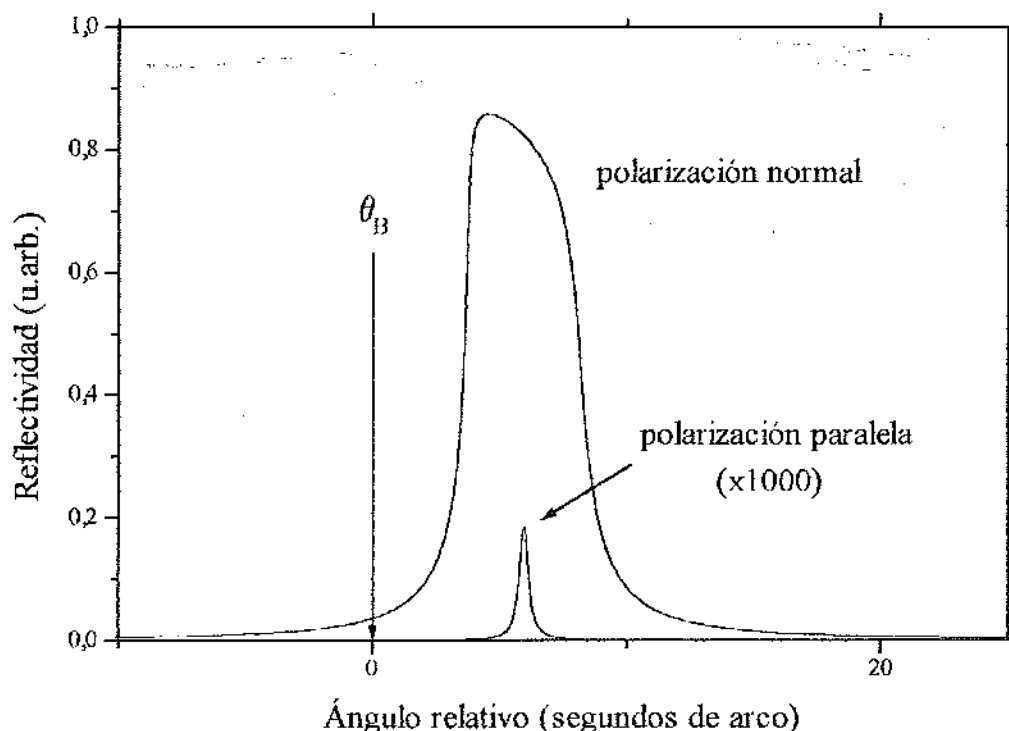


Figura 2.3. Reflexión 333 de un cristal grueso y absorbente de GaAs (111)B, mostrando las dos polarizaciones.

En un cristal perfecto existen dos procesos que contribuyen a la pérdida de intensidad del haz incidente. En primer lugar, la energía del haz incidente se emplea en producir un haz difractado. La pérdida de intensidad debida a este proceso se denomina extinción primaria y sólo ocurre en la proximidad de la condición de Bragg. El segundo proceso consiste en la pérdida exponencial de intensidad que experimenta el haz incidente debida a la absorción fotoeléctrica ordinaria, comentada en el apartado 2.2.6.

Para la construcción de dispositivos optoelectrónicos se crecen epitaxialmente una serie de capas delgadas de semiconductor sobre un sustrato cristalino. En principio se puede pensar que las capas epitaxiales absorben parte de la intensidad incidente y disminuye la intensidad que llega hasta el sustrato. Sin embargo, la absorción de las capas superficiales puede ser

despreciada siempre que su espesor sea inferior que la profundidad de extinción t_{ext} , que para una única capa uniforme se define como

$$t_{\text{ext}} = \frac{V(\gamma_0 \gamma_h)^{1/2}}{r_c \lambda |F'_H|} \quad (2.78)$$

magnitud que depende también de la asimetría de la reflexión y del factor de estructura del material de la capa. Cuando se está produciendo el haz difractado, la profundidad de extinción se relaciona con la profundidad de penetración. Así, en ausencia de absorción una capa de espesor $2t_{\text{ext}}$ refleja el 93% de la intensidad que reflejaría un cristal grueso.

Cuando no tiene lugar la difracción, la profundidad de absorción t_{abs} determina la máxima profundidad de penetración del haz incidente. La profundidad de absorción se define como el espesor de una capa que reduce la reflectividad del sustrato en un factor e

$$t_{\text{abs}} = \left[\mu \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_h} \right) \right]^{-1} \quad (2.79)$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal. Una capa de espesor $3t_{\text{abs}}$ reduce la reflectividad del sustrato a un 5%.

El perfil de difracción de una capa delgada muestra una serie de oscilaciones características que se denominan oscilaciones pendellösung. Cuando la capa de espesor t es más fina que t_{ext} , el periodo de las oscilaciones T se determina aproximadamente mediante

$$T = \frac{\lambda \gamma_h}{t \sin 2\theta} \quad (2.80)$$

La figura 2.4 muestra un ejemplo significativo de este fenómeno en una capa delgada de GeSi sobre Si.

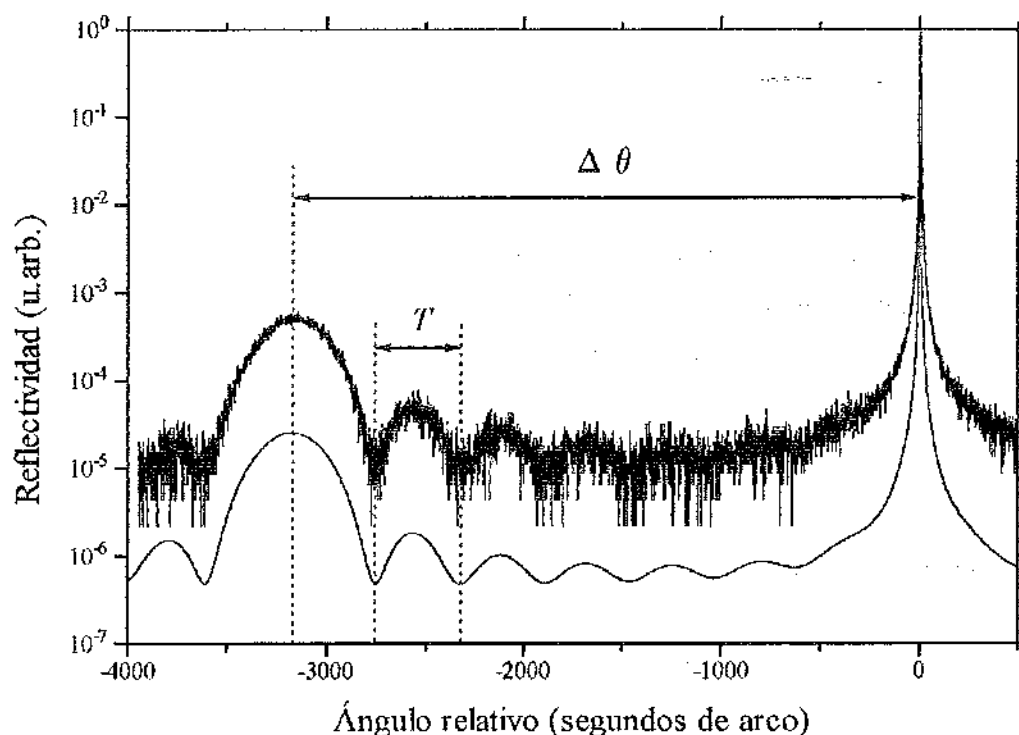


Figura 2.4. Difractograma (curva superior) de una capa delgada de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ sobre un sustrato de Si (001), mostrando las oscilaciones pendellösung de la capa. Mediante simulación (curva inferior) se ha determinado que el espesor de la capa de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ es $t = 445\text{\AA}$ y el contenido de Ge es $x = 31,2\%$ (muestra cedida por Andrés Rodríguez del Dpto. de Tecnología Electrónica de la E.T.S.I.T. de Madrid).

Cuando el efecto de la absorción se desprecia, la reflectividad de un cristal perfecto es cercana a la unidad. Este fenómeno de reflexión total ocurre sólo en el margen angular de la reflexión de Bragg. La reflectividad de los cristales reales disminuye ligeramente debido a la absorción. Además, el perfil de difracción se vuelve asimétrico debido a la dispersión anómala, descrita en el apartado 2.2.3. En los experimentos normales de difractometría no es posible observar esta asimetría debido a que la divergencia del haz incidente es mayor que las anchuras típicas de un perfil de difracción. Sí es posible observar estas asimetrías en los perfiles obtenidos teóricamente, como se puede observar en las figuras 2.2 y 2.3.

CAPÍTULO 3

CÁLCULO DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

3.1 INTRODUCCIÓN

En el apéndice A se han revisado la ley de Bragg y la ecuación de Laue que conforman la base más intuitiva del fenómeno de la difracción. En el capítulo 2 se han repasado los fundamentos teóricos que explican la difracción de rayos X en un medio cristalino. Se presentó la teoría cinemática, que introducía algunos conceptos importantes como el factor de dispersión atómica y el factor de estructura, y permitía distinguir entre la radiación coherente y la radiación incoherente o Compton. A continuación se repasó la teoría dinámica con la formulación de Zachariasen, describiéndose el campo de onda en el interior del medio cristalino y la interrelación entre las ondas incidente y difractadas y el medio. Allí aparecieron ya una serie de elementos imprescindibles para entender la difracción de rayos X tales como el fenómeno de extinción, el factor de asimetría y el parámetro de desviación, y la ecuación de dispersión.

La teoría dinámica allí resumida suple los inconvenientes de la teoría cinemática y da la expresión de la reflectividad de un cristal perfecto y absorbente, pero no es aplicable a cristales en los que la red cristalina no es perfecta, sino en los que los átomos están

ligeramente desplazados de sus posiciones ideales. Este es el caso de los materiales semiconductores epitaxiales de interés en la industria optoelectrónica actual. En un material epitaxial las celdillas unidad pueden haber sufrido deformaciones elásticas para acomodar su forma al material previamente depositado o al sustrato. Es el objetivo de esta tesis el estudio de materiales epitaxiales, y, por ello, es imprescindible utilizar una teoría de la difracción generalizada, aplicable a cristales deformados. En el primer apartado de este capítulo se recoge la teoría dinámica de la difracción en cristales ligeramente deformados, desarrollada paralelamente por Takagi y Taupin, haciéndose énfasis en las diferencias con la teoría dinámica clásica. A continuación se analizan algunos problemas geométricos relacionados con la orientación entre los planos de reflexión y la superficie de la muestra. Este estudio da paso a la teoría de la elasticidad en materiales deformados formulada por Hornstra y Bartels y generalizada aquí para poder incluir materiales relajados. Por último, se describe la implementación de las expresiones de la teoría dinámica de la difracción y de la teoría de la elasticidad al cálculo teórico de difractogramas mediante ordenador.

3.2 TEORÍA DINÁMICA DE LA DIFRACCIÓN EN CRISTALES DEFORMADOS ELÁSTICAMENTE

En este apartado se describe la teoría dinámica de la difracción en cristales deformados elásticamente desarrollada por Takagi [Takagi, 1962, 1969] y Taupin [Taupin, 1964]. Seguiremos principalmente la formulación de Taupin, aunque la terminología se puede apartar en algún punto de la empleada por él para ajustarse a la utilizada en el capítulo anterior. Un buen resumen se puede encontrar también en el libro de Pinsker [Pinsker, 1978].

3.2.1 EXPRESIÓN DEL CAMPO DE ONDA EN CRISTALES DEFORMADOS ELÁSTICAMENTE

Asumiremos que las ondas en el medio cristalino no son planas y que su radio de curvatura es mucho mayor que λ , siendo λ la longitud de onda de la radiación. Supongamos que el cristal está deformado elásticamente según un vector de deformación $U(\mathbf{r})$ tal que la variación relativa de la deformación es pequeña comparada con la unidad, es decir,

$$\left| \frac{\partial U}{\partial x_j} \right| \ll 1 \quad (3.1)$$

donde x_j son las coordenadas de nuestro sistema de referencia ($j=1,2,3$). Supondremos además que la variación de la deformación entre dos planos atómicos consecutivos es menor que el propio valor de la deformación, es decir,

$$\left| \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right| \ll \frac{1}{\lambda} \left| \frac{\partial U}{\partial x_i} \right| \quad (3.2)$$

La expresión de la onda incidente en el vacío es

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi\Phi_0(\mathbf{r})) \quad (3.3)$$

donde se ha supuesto implícitamente que $\mathbf{D}_0 \approx \mathbf{E}_0^*$. La fase $\Phi_0(\mathbf{r}) = \beta_0 \cdot \mathbf{r}$ es una generalización de la expresión $\mathbf{k}_0^* \cdot \mathbf{r}$, válida para una onda plana en el vacío. En el caso general, \mathbf{D} debe satisfacer la ecuación de onda en el vacío

$$\Delta \mathbf{D} + \frac{\omega_0^2}{c^2} \mathbf{D} = 0 \quad (3.4)$$

Sustituyendo (3.3) en la ecuación de onda resulta

$$\Delta \mathbf{D}_0 - i4\pi \sum_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_i} \frac{\partial \mathbf{D}_0}{\partial x_i} - i2\pi \mathbf{D}_0 \Delta \Phi_0 - 4\pi^2 \sum_j \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_j} \right)^2 \mathbf{D}_0 + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \mathbf{D}_0 = 0 \quad (3.5)$$

Puesto que $\mathbf{D}_0(\mathbf{r})$ y $\Phi_0(\mathbf{r})$ son funciones reales de las coordenadas, es posible descomponer (3.5) en su parte real e imaginaria fácilmente.

Consideremos ahora ondas en las que el radio de curvatura de las superficies de igual fase es mucho mayor que la longitud de onda λ . Por ejemplo, para una onda esférica de radio R asumiremos que $\lambda/R \ll 1$. En este caso, el vector gradiente de $\Phi_0(\mathbf{r})$ vale

$$|\nabla \Phi_0| = |\beta_0| = \left| \sum_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_i} \right| = \frac{1}{\lambda} \left[1 + O\left(\frac{\lambda^2}{R^2}\right) \right] \quad (3.6)$$

donde $O\left(\frac{\lambda^2}{R^2}\right)$ denota sumandos de orden 2 despreciables respecto a λ .

La expresión de la onda incidente en el interior del cristal u onda refractada está dada también por (3.3). La expresión de la fase será la misma $\Phi_0(\mathbf{r})$, mientras que el paso del vacío al medio cristalino está recogido por la amplitud $\mathbf{D}_0(\mathbf{r})$, continua en el plano frontera, que pasa a ser una función compleja en el cristal. La formulación se aleja aquí, por lo tanto, de la mantenida por Zachariasen en su teoría dinámica.

El campo de onda en el cristal se describe mediante la siguiente expresión

$$D = \sum_H \mathbf{D}_H(\mathbf{r}) \exp(i\omega_0 t - i2\pi \beta_H \cdot \mathbf{r}) \quad (3.7)$$

donde $\beta_H = \beta_0 + \mathbf{B}_H$, \mathbf{B}_H es un vector de la red recíproca, y $\beta_0 = \nabla \Phi_0(\mathbf{r})$. En un cristal deformado β_0 y \mathbf{B}_H no son constantes sino funciones de las coordenadas. Por otra parte, en vez de hablar de un conjunto de planos de reflexión (h,k,l) , consideraremos una colección de superficies de reflexión (h,k,l) y las denotaremos mediante un índice n_H tomado en la curva normal al conjunto de superficies. Podemos definir un vector \mathbf{B}_H que es en cada punto perpendicular al conjunto de superficies (h,k,l) y tal que

$$|\mathbf{B}_H| = \frac{1}{d_H(\mathbf{r})} \quad (3.8)$$

donde $d_H(\mathbf{r})$ es la distancia entre superficies consecutivas. Al pasar de la superficie H a la $H+1$ tenemos que

$$\Delta n = 1 = \mathbf{B}_H \cdot d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

donde $d\mathbf{r}$ es el incremento en el radio vector \mathbf{r} al pasar de la superficie H a la $H+1$. Imponemos ahora formalmente que el índice n_H es una función continua de las coordenadas que toma valores enteros sobre las superficies H . En este caso podemos decir

$$\mathbf{B}_H = \nabla n_H \quad (3.10)$$

La continuidad de n_H no se cumple si el material tiene dislocaciones, pero se puede demostrar que los resultados de este método son válidos incluso en presencia de dislocaciones siempre que la condición (3.1) se satisfaga. Por consiguiente, llegamos a la siguiente expresión del campo de onda

$$\mathbf{D} = \sum_H \mathbf{D}_H(\mathbf{r}) \exp(i\omega_0 t - i2\pi \Phi_H(\mathbf{r})) \quad (3.11)$$

donde se ha definido la función

$$\Phi_H(\mathbf{r}) = \Phi_0(\mathbf{r}) + n_H(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

3.2.2 RESOLUCIÓN DEL SISTEMA FUNDAMENTAL DE ECUACIONES

Recordaremos ahora las expresiones de la constante dieléctrica. La constante dieléctrica en el cristal ϵ se relaciona con la del vacío ϵ_0 según

$$\epsilon = \epsilon_0 + \psi \quad (3.13)$$

donde la susceptibilidad eléctrica ψ vale

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_H \psi_H \exp(-i2\pi n_H(\mathbf{r})) \quad (3.14)$$

y sus coeficientes de Fourier se expresan de la forma clásica

$$\psi_H = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi V} F_H \quad (3.15)$$

donde el factor de estructura F_H incluye los términos debidos a la dispersión anómala. Los coeficientes ψ_H son números complejos, lo cual implica que el medio cristalino es absorbente.

Es también interesante destacar que el parámetro de desviación α_H es en este contexto una función dependiente de las coordenadas, aunque mantiene su forma clásica, es decir,

$$\alpha_H = 2(\theta_B - \theta) \sin(2\theta_B) \quad (3.16)$$

en donde ahora θ_B es una función de la posición.

Ya estamos en disposición de abordar la deducción del sistema fundamental de ecuaciones. Taupin, al igual que Zachariasen [Zachariasen, 1945], parte de las ecuaciones de Maxwell y va resolviendo los distintos términos. Esto conduce a una expresión muy complicada pero que, afortunadamente, contiene términos de órdenes de magnitud muy distintos. Eliminando los términos no importantes se llega al sistema fundamental de ecuaciones en cristales deformados

$$\alpha_H D_H - \sum_L \psi_{H-L} D_L \cos \chi_{HL} + \frac{i\lambda^2}{2\pi} (2\beta_H \cdot \nabla D_H + D_H \Delta \Phi_H) = 0 \quad (3.17)$$

donde χ_{HL} es el ángulo que forman \mathbf{D}_L y \mathbf{D}_H .

3.2.3 CASO DE DOS ONDAS INTERNAS.

Al igual que hicimos en el capítulo 2, nos restringiremos al caso particular en el que sólo hay una onda incidente \mathbf{D}_0 y una onda difractada \mathbf{D}_H en el interior del cristal con intensidad no despreciable. Introduciremos los vectores unitarios \mathbf{u}_0 y \mathbf{u}_H que definen las direcciones de propagación de las ondas incidente y difractada respectivamente

$$\mathbf{u}_0 = \lambda \mathbf{k}_0 \quad \mathbf{u}_H = \lambda \mathbf{k}_H \quad (3.18)$$

Estos dos vectores unitarios permiten expresar cualquier punto del plano de difracción según

$$\mathbf{r} = u_0 \mathbf{u}_0 + u_H \mathbf{u}_H \quad (3.19)$$

El sistema fundamental de ecuaciones (3.17) en el caso de dos ondas se puede expresar de forma sencilla haciendo uso de \mathbf{u}_0 y \mathbf{u}_H .

$$\begin{aligned}
i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_H}{\partial u_H} &= (\psi_0 - \alpha_H) D_H + C \psi_H D_0 \\
i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_0}{\partial u_0} &= \psi_0 D_0 + C \psi_H D_H
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

donde C es el factor de polarización que vale 1 para polarización normal y $|\cos(2\theta)|$ para polarización paralela.

Nuestro interés se centra en el estudio de cristales heteroepitaxiales formados por películas delgadas paralelas a la superficie del sustrato. Por ello se prevé que la deformación de la red cristalina tiene lugar perpendicularmente a la superficie según la dirección que denotaremos por z . Aunque en otros apartados veremos que esta condición no siempre se cumple estrictamente, la asumiremos por el momento a la espera de introducir las correcciones pertinentes más adelante. Podemos definir la componente z en la dirección z normal a la superficie del cristal mediante la siguiente relación

$$z = \gamma_0 u_0 + \gamma_H u_H \tag{3.21}$$

donde $\gamma_0 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_0$ y $\gamma_H = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_H$, siendo \mathbf{n} el vector unitario normal a la superficie del cristal y dirigido hacia su interior. En este caso, y haciendo uso de

$$\frac{\partial}{\partial u_H} = \gamma_H \frac{d}{dz} \quad \frac{\partial}{\partial u_0} = \gamma_0 \frac{d}{dz} \tag{3.22}$$

se obtiene la siguiente expresión del sistema fundamental

$$\begin{aligned}
i \frac{\lambda \gamma_H}{\pi} \frac{dD_H}{dz} &= (\psi_0 - \alpha_H) D_H + C \psi_H D_0 \\
i \frac{\lambda \gamma_0}{\pi} \frac{dD_0}{dz} &= \psi_0 D_0 + C \psi_H D_H
\end{aligned}
\tag{3.23}$$

El sistema de ecuaciones (3.23) fue obtenido inicialmente por Takagi en 1962. En la actualidad es el sistema de ecuaciones más empleado al tratar cualquier problema de propagación de ondas de rayos X en un medio cristalino y al estudiar los perfiles de difracción en óptica de rayos X, tanto en cristales perfectos como deformados.

3.2.4 SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL SISTEMA FUNDAMENTAL PARA DOS ONDAS

El sistema fundamental de ecuaciones (3.23) puede integrarse fácilmente si definimos el cociente de amplitudes $X = D_H/D_0$ [Burgcat, 1968] [Halliwell, 1984] [Fewster, 1987] [Sanz-Hervás, 1995]. El sistema se reduce entonces a la expresión

$$\frac{dX}{dz} = iG(AX^2 + 2BX + E) \quad (3.24)$$

para lo cual se han definido las siguientes variables

$$A = -C\psi_H \frac{\gamma_H}{\gamma_0} \quad (3.25)$$

$$B = \frac{1}{2} \left[\psi_0 \left(1 - \frac{\gamma_H}{\gamma_0} \right) - \alpha_H \right] \quad (3.26)$$

$$E = C\psi_H \quad (3.27)$$

$$G = -\frac{\pi}{\lambda\gamma_H} \quad (3.28)$$

La ecuación (3.24) se integra fácilmente según

$$\int_{z_0}^z dz = \int_{X_0}^X \frac{-i}{G(AX^2 + 2BX + E)} dX, \quad (3.29)$$

donde se ha establecido que la relación de amplitudes $X(z, \theta)$ vale X_0 a una profundidad $z = Z_0$. La expresión analítica final es la siguiente

$$X(z, \theta) = \frac{X_0 S + i(E + X_0 B) \tan[GS(z - Z_0)]}{S - i(B + X_0 A) \tan[GS(z - Z_0)]} \quad (3.30)$$

donde

$$S = (B^2 - AE)^{1/2} \quad (3.31)$$

La ecuación recursiva (3.30) permite calcular el cociente de amplitudes $X(Z, \theta)$ a una profundidad $z = Z$ siempre que el cociente de amplitudes X_0 a una profundidad $z = Z_0$ sea conocida. Esta característica es especialmente útil cuando se quiere calcular la reflectividad de una estructura no homogénea en la dirección de z , es decir, perpendicularmente a la superficie de la muestra. El procedimiento de cálculo consiste en subdividir la estructura en un conjunto de láminas, en cuyo interior el material se supone homogéneo [Hill, 1985] [Halliwell, 1984]. De esta forma se solventa además la dificultad añadida que supone la dependencia del parámetro de desviación α_H con la profundidad z , detalle que no se ha tenido en cuenta al integrar (3.24).

De lo dicho en el párrafo anterior resulta que necesitamos conocer $X(z, \theta)$ a una profundidad de partida. Una buena aproximación consiste en suponer que la muestra es mucho más gruesa que la profundidad de penetración de los rayos X en el material. En este caso la

relación de amplitudes $X(z, \theta)$ se anula en la cara inferior de la muestra. Se debe recordar que, cuando no tiene lugar difracción, una capa de grosor igual a $2t_{abs}$, siendo t_{abs} la profundidad de absorción, reduce la reflectividad del sustrato al 5% [Bartels, 1983]. En la mayoría de las estructuras semiconductoras utilizadas en optoelectrónica el sustrato cumple esta condición sobradamente. Sin embargo, esta propiedad se puede expresar más elegantemente desde un punto de vista matemático suponiendo que el sustrato cristalino tiene un espesor infinito [Hill, 1985]. Las condiciones de integración de la ecuación (3.24) son entonces

$$\int_{-\infty}^z dz = \int_0^X \frac{-i}{G(AX^2 + 2BX + E)} dX. \quad (3.32)$$

Integrando (3.32) se llega a la siguiente expresión para el cociente de amplitudes en un cristal semiinfinito:

$$X(\theta) = \frac{-E}{B + \{sign(-2GIm[S])\}S} \quad (3.33)$$

La expresión (3.33) define el cociente de amplitudes en un cristal perfecto en la aproximación de dos ondas. Se puede demostrar que es equivalente a las soluciones de la ecuación de dispersión presentadas en el capítulo 2 (ecuación 2.66).

Una vez conocida $X(\theta)$ en la superficie superior del sustrato gracias a (3.33), el cociente de amplitudes $X(z_i, \theta)$ en la superficie superior de la primera lámina se calcula aplicando la ecuación (3.30) siempre que el espesor de la lámina $t_i = z_s - z_i$ sea conocido. Este procedimiento se repite sucesivamente en todas las láminas hasta calcular la relación $X(0, \theta)$ en la superficie externa de la muestra. La reflectividad se calcula ahora como el módulo complejo de $X(0, \theta)$ multiplicado por un factor geométrico

$$R(\theta) = X(0, \theta)X^*(0, \theta) \frac{|\gamma_H|}{|\gamma_0|} \quad (3.34)$$

Calculando $R(\theta)$ para el margen de ángulos de un experimento dado (θ_1, θ_2) , se obtienen los valores del difractograma teórico del experimento.

3.3 ORIENTACIÓN DE LOS PLANOS DE REFLEXIÓN RESPECTO A LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA

En este apartado estudiaremos la orientación relativa de los planos de reflexión del sustrato y de una capa epitaxial entre sí y con la superficie de la muestra. También tendremos en

cuenta la desorientación del sustrato respecto a la superficie de la muestra. Estos aspectos permiten entender mejor la importancia de utilizar distintas reflexiones en un estudio de difracción y proporcionan los criterios necesarios para calcular correctamente el factor de asimetría y el parámetro de desviación, fundamentales en el cálculo de difractogramas teóricos.

3.3.1 CASO DEL SUSTRATO PARALELO A LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA

Supondremos inicialmente que nuestra muestra está formada por una capa epitaxial depositada coherentemente sobre el sustrato. La figura 3.1 muestra una sección del material.

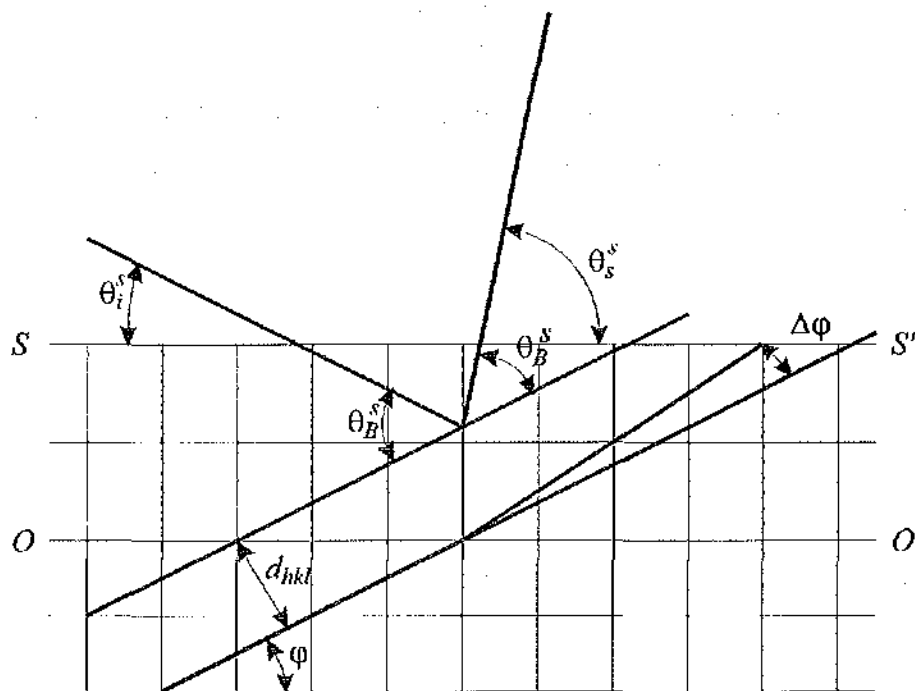


Figura 3.1. Representación de una capa pseudomórfica sobre un sustrato y algunas magnitudes relacionadas con la geometría de la difracción.

Las celdillas unidad del sustrato se han representado como cuadrados de lado a_s , mientras que las celdillas de la capa tienen forma rectangular debido a la deformación elástica del material. La línea OO' indica la interfase entre el sustrato y la capa, y la línea SS' denota la superficie superior de la muestra. Supongamos que deseamos utilizar la reflexión $nh\ nk\ nl$, con lo que los planos de reflexión tienen índices de Miller (h,k,l) . Representemos mediante líneas diagonales los planos de reflexión. La distancia interplanar se calcula mediante

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.35)$$

donde a es la constante de red del sustrato o de la capa. El ángulo φ que forman los planos de reflexión del sustrato con la interfase OO' se calcula fácilmente si se conoce la orientación cristalina del sustrato. Sin embargo, debido a la deformación elástica de la capa, el ángulo que forman los planos (h, k, l) de la capa con OO' no es exactamente φ , siendo la diferencia $\Delta\varphi$.

Consideremos ahora un haz de rayos X cuyo ángulo de incidencia θ_B^s sobre los planos (h, k, l) del sustrato satisface la condición de Bragg. Si suponemos que el haz penetra en el material por la izquierda de la figura, caso que denotaremos con el signo +, los ángulo de entrada θ_i^{s+} y de salida θ_s^{s+} valen

$$\begin{aligned} \theta_i^{s+} &= \theta_B^s - \varphi \\ \theta_s^{s+} &= \theta_B^s + \varphi \end{aligned} \quad (3.36)$$

Vemos que el ángulo de entrada es menor que el ángulo de Bragg, por lo que a esta geometría se la denomina incidencia rasante. Análogamente, si la dirección del haz cambia hasta formar un ángulo θ_B^c con los planos de reflexión de la capa, cumpliéndose la ley de Bragg, tenemos que

$$\begin{aligned} \theta_i^{c+} &= \theta_B^c - (\varphi + \Delta\varphi) \\ \theta_s^{c+} &= \theta_B^c + (\varphi + \Delta\varphi) \end{aligned} \quad (3.37)$$

En esta ecuación $\Delta\varphi > 0$ si la capa está comprimida ($\alpha_c > \alpha_s$), mientras que $\Delta\varphi < 0$ si la capa está estirada ($\alpha_c < \alpha_s$). Si nos fijamos ahora en la figura 3.1, veremos que se pueden intercambiar las direcciones del haz incidente y difractado. Si el haz incidente penetra ahora por la derecha, caso que denotaremos con el signo -, tendremos

$$\begin{aligned} \theta_i^{s-} &= \theta_B^s + \varphi \\ \theta_s^{s-} &= \theta_B^s - \varphi \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ahora el ángulo de entrada es mayor que el ángulo de Bragg del sustrato, y el ángulo de salida es menor, por lo que llamaremos a esta configuración salida rasante. Si cambiamos el ángulo hasta obtener una haz difractado en la capa tendremos

$$\begin{aligned} \theta_i^{c-} &= \theta_B^c + (\varphi + \Delta\varphi) \\ \theta_s^{c-} &= \theta_B^c - (\varphi + \Delta\varphi) \end{aligned} \quad (3.39)$$

donde el signo de $\Delta\varphi$ sigue el mismo criterio que en la incidencia rasante. Tanto en la incidencia rasante como en la salida rasante el vector de difracción, normal a los planos (h, k, l) , no es perpendicular a la superficie de la muestra. Por ello estos casos se denominan reflexiones asimétricas. Cuando los planos de reflexión son paralelos a la superficie de la

muestra ($\varphi = 0$), el vector de difracción es perpendicular a la superficie y se dice que la reflexión es simétrica. En este caso el experimento de difracción es independiente de la posición azimutal de la muestra respecto al haz incidente, esto es, se puede rotar la muestra respecto a la normal a su superficie sin que varíen las condiciones de la medida.

La magnitud observable en un difractograma es la separación angular $\Delta\omega$ entre el pico del sustrato y el pico de la capa. Esta separación se debe, por una parte, a la diferencia $\Delta\theta_B$ entre los ángulo de Bragg de la capa y el sustrato y, por otra parte, a la diferencia $\Delta\varphi$. Interesa por tanto ser capaz de diferenciar ambas contribuciones a $\Delta\omega$. En incidencia rasante la diferencia $\Delta\omega^+$ se obtiene de (3.36) y (3.37)

$$\Delta\omega^+ = \theta_i^{s+} - \theta_i^{r+} = \Delta\theta_B - \Delta\varphi \quad (3.40)$$

Análogamente, la diferencia $\Delta\omega^-$ en salida rasante se deduce de (3.38) y (3.39)

$$\Delta\omega^- = \theta_i^{s-} - \theta_i^{r-} = \Delta\theta_B + \Delta\varphi \quad (3.41)$$

De las expresiones (3.40) y (3.41) se obtienen finalmente los valores de $\Delta\theta_B$ y $\Delta\varphi$ [Bartels, 1978, 1979]

$$\Delta\theta_B = \frac{1}{2}(\Delta\omega^+ + \Delta\omega^-) \quad (3.42)$$

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2}(\Delta\omega^- - \Delta\omega^+) \quad (3.43)$$

3.3.2 CASO DEL SUSTRATO DESORIENTADO RESPECTO A LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA

Supongamos ahora que el sustrato está desorientado un ángulo α respecto a la superficie de la muestra. Este caso es común en obleas de semiconductores III-V, ya que se forman enlaces libres que facilitan el crecimiento epitaxial del material depositado sobre el sustrato. El valor efectivo de α en el experimento de difracción depende de la posición azimutal relativa entre la muestra y el haz incidente. Llamaremos β a este ángulo de desorientación efectivo y ψ a la posición azimutal. Como convenio impondremos que $\psi = 0^\circ$ cuando el corte del plano de difracción con la muestra siga la línea de máxima pendiente con el convenio indicado en la figura 3.2. Según este convenio β se anula cuando ψ vale 90° o 270° , y vale $\pm\alpha$ para $\psi = 0^\circ$ y 180° respectivamente. Por lo tanto, el ángulo de desorientación efectivo β se calcula, con muy buena aproximación, según

$$\beta = \alpha \cos\psi \quad (3.44)$$

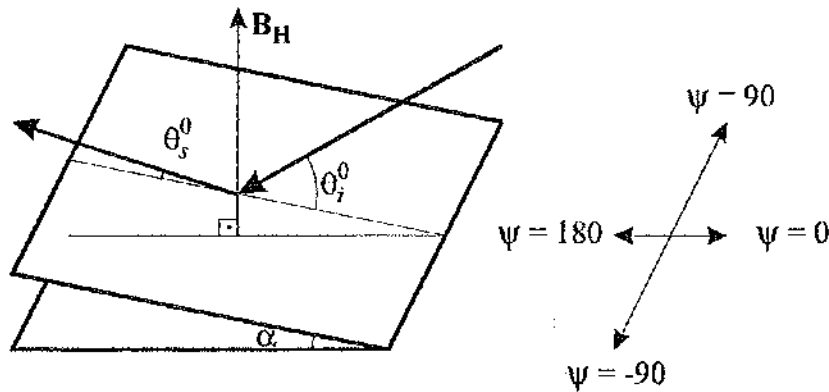


Figura 3.2. Esquema de un sustrato desorientado respecto a la superficie y situado en el azimut $\psi = 0^\circ$ respecto al haz. A la derecha se muestra el convenio de signos de los ángulos α y ψ .

Supongamos ahora que $\psi = 0^\circ$ y que queremos medir una reflexión simétrica (ver figura 3.2). En este caso tendríamos que las expresiones equivalentes a las (3.36-39) son

$$\begin{aligned}\theta_i^0 &= \theta_B + \beta = \theta_B + \alpha \\ \theta_s^0 &= \theta_B - \beta = \theta_B - \alpha\end{aligned}\quad (3.45)$$

donde debe recordarse que $\varphi = 0^\circ$. Si rotamos ahora la muestra hasta $\psi = 180^\circ$ tendremos, análogamente, que

$$\begin{aligned}\theta_i^{180} &= \theta_B + \beta = \theta_B - \alpha \\ \theta_s^{180} &= \theta_B - \beta = \theta_B + \alpha\end{aligned}\quad (3.46)$$

De (3.45) y (3.46) se deduce que

$$\alpha = \frac{1}{2}(\theta_i^0 - \theta_i^{180})\quad (3.47)$$

Podemos también generalizar las ecuaciones (3.36-39) para reflexiones asimétricas incluyendo la desorientación efectiva β del sustrato, resultando

$$\begin{aligned}\theta_i &= \theta_B + \beta - (\varphi + \Delta\varphi) \\ \theta_s &= \theta_B - \beta + (\varphi + \Delta\varphi)\end{aligned}\quad (3.48)$$

donde se ha utilizado el siguiente criterio de signos:

- ① θ_B siempre positivo
- ② β adopta el signo dictado por la ecuación (3.44), con α siempre positivo y el azimut ψ según el convenio utilizado en la figura 3.2.
- ③ φ es positivo en incidencia rasante y negativo en salida rasante.

- ② $\Delta\varphi$ es positivo cuando la capa está comprimida ($a_c > a_s$) y negativo cuando la capa está estirada ($a_c < a_s$).

3.4 TEORÍA DE ELASTICIDAD EN ESTRUCTURAS EPITAXIALES

Cuando se deposita un material semiconductor sobre un sustrato de distinta constante de red mediante una técnica epitaxial (MOCVD, MBE), la red cristalina del material se deforma para adaptarse a la del sustrato. En este caso se dice que la capa es coherente con el sustrato o que el crecimiento es pseudomórfico. Los átomos de la capa pseudomórfica sufren desplazamientos respecto a su posición teórica, lo que se denomina deformación o distorsión elástica. La deformación elástica ocurre siempre que la diferencia entre las constantes de red de ambos materiales no sea muy grande y no se sobrepase un determinado espesor crítico. Cuando el espesor de la capa depositada se aproxima al espesor crítico comienza la formación de corrimientos en la sucesión de átomos en la red, denominados dislocaciones, que favorecen la relajación de la energía elástica acumulada por la capa epitaxial. Llevando al límite este fenómeno, el material aparece completamente relajado y recupera su forma original, libre de esfuerzos mecánicos.

Un difractograma de rayos X es sensible a la distancia entre los planos atómicos que contribuyen a la difracción en la geometría escogida y a la inclinación de estos planos respecto a los del sustrato. En una estructura epitaxial los átomos están desplazados de sus posiciones teóricas en la red cristalina debido a la deformación elástica que sufren. Es, por tanto, imprescindible conocer el estado de deformación de la red cristalina de una capa epitaxial para poder interpretar o simular correctamente un difractograma experimental.

A continuación se describe detalladamente la teoría de elasticidad anisótropa aplicable al cálculo de difractogramas de estructuras semiconductoras multicapa. Distinguiremos dos casos:

- ① Caso totalmente coherente, en el que la capa epitaxial está deformada elásticamente y su constante de red se ajusta a la del sustrato. Para la descripción del caso coherente utilizaremos la formulación de Hornstra y Bartels [Hornstra, 1978] adaptada al cálculo teórico de un difractograma.
- ② Caso relajado, en el cual el material epitaxial ha sufrido una deformación plástica, con formación de dislocaciones de desajuste, y su red cristalina no está adaptada perfectamente a la del sustrato. Este segundo caso supone una

generalización del modelo de Hornstra y Bartels y es parte del trabajo original de esta tesis doctoral [Sanz-Hervás, 1995B].

3.4.1 DEFORMACIÓN EN UNA CAPA TOTALMENTE COHERENTE

Queremos conocer el estado de deformación de una capa epitaxial crecida coherentemente sobre un sustrato [Hornstra, 1978]. Supondremos que el sustrato es mucho más grueso que la capa y, por tanto, no sufre ninguna deformación ni pandeo. Esta hipótesis puede no ser válida si la capa es muy gruesa, pero cualquier medida de difracción está referida a la posición del pico del sustrato y no debería verse afectada significativamente por la curvatura del sustrato.

A menudo existe controversia respecto a la terminología empleada para definir el desajuste de red entre una capa y el sustrato o la deformación de una capa. En lo sucesivo denominaremos desajuste de red m entre la capa y el sustrato al valor

$$m = \frac{a_s - a_c}{a_s}, \quad (3.49)$$

donde a_s y a_c representan las constantes de red del material del sustrato y de la capa en su estado nativo; y definiremos la deformación en el plano ϵ_{\parallel} y la deformación perpendicular ϵ_{\perp} como

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_c}{a_{\parallel}}, \quad (3.50)$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_{\parallel}}{a_{\parallel}}, \quad (3.51)$$

siendo a_{\parallel} la constante de red en el plano paralelo a la interfase y a_{\perp} en la dirección perpendicular a la misma.

Es necesario señalar que el concepto de desajuste de red es independiente del estado de deformación de la película epitaxial, mientras que las deformaciones en el plano y perpendicular son magnitudes intrínsecas a la capa e independientes en principio del material sobre el que se haya depositado. Otros autores [Zhu, 1994] no lo han interpretado así y obtienen expresiones parecidas a las que se presentan en este apartado pero utilizando una definición distinta de los parámetros ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} , en desacuerdo con la dada por Hornstra desde nuestro punto de vista. Este aspecto es muy importante puesto que las magnitudes a las que

un perfil de difracción es sensible dependen directamente del valor de ε_{\parallel} y se debe esmerar su definición y cálculo teórico si se desea conseguir un resultado fiable.

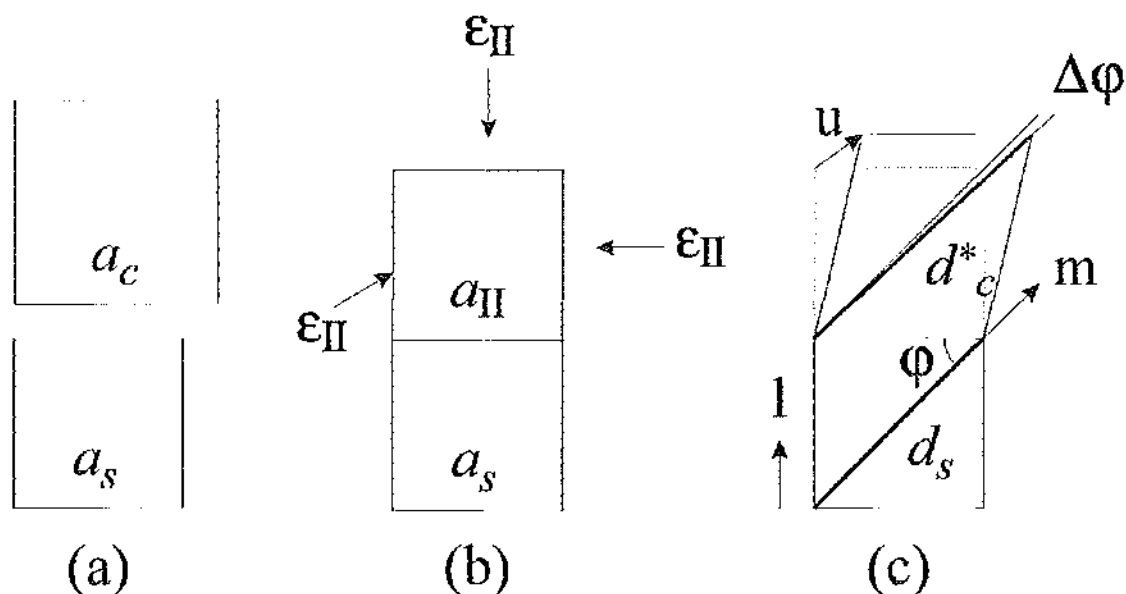


Figura 3.3. Pasos en la deformación elástica de una capa epitaxial.

Descompondremos el proceso de deformación elástica de la capa epitaxial en dos pasos, que se muestran en la figura 3.3. En el primero (b) se parte del material en su estado nativo (a) y se deforma por igual en todas las direcciones una cantidad

$$\varepsilon_{\parallel} = -\frac{a_c - a_s}{a_s}, \quad (3.52)$$

con lo cual $a_{\parallel} = a_{\perp} = a_s$, o, en otras palabras, la celdilla unidad de la capa adopta el mismo tamaño que la del sustrato. De esta forma la capa se adapta coherentemente al sustrato. En el segundo paso (c) se eliminan los esfuerzos mecánicos aplicados, pero manteniendo las bases de las celdillas unidad de la capa rígidamente unidas a las del sustrato en la interfase. La deformación en el plano permanece constante, pero la deformación perpendicular pasa de valer ε_{\parallel} a ε_{\perp} , es decir, cambia una cantidad $\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}$. Hay que observar que, si la normal a la interfase no es un eje de simetría cristalográfico, se producirá una deformación asimétrica en una dirección no perpendicular a la interfase, como se muestra en la figura 3.3.(c). Antes del segundo paso la distancia interplanar d y la orientación ϕ de cada conjunto de planos eran las mismas en la capa y el sustrato. Tras el segundo paso aparecen las diferencias $\Delta d/d$ y $\Delta\phi$ que se observan en los difractogramas experimentales.

Las posiciones de los átomos tras la deformación del material están relacionadas con sus posiciones iniciales a través de un tensor de deformación A_{ij} , tomando como ejes de

referencia los ejes cristalográficos y el origen en la interfase. El tensor A'_{ij} que describe únicamente el segundo paso se relaciona con A_{ij} según

$$A'_{ij} = A_{ij} - \varepsilon_{ik} \delta'_{kj} \quad (3.53)$$

donde δ'_{ij} denota la matriz unitaria de dimensiones $i \times j$. Los átomos de la interfase no sufren ningún desplazamiento en el segundo paso. Esto implica que el vector A'_{ij} debe poder expresarse como el producto de dos vectores

$$A'_{ij} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{l}, \quad (3.54)$$

donde \mathbf{u} es el vector de deformación, que define la dirección en la que se mueven los átomos en el segundo paso, y \mathbf{l} es el vector unitario normal a la interfase.

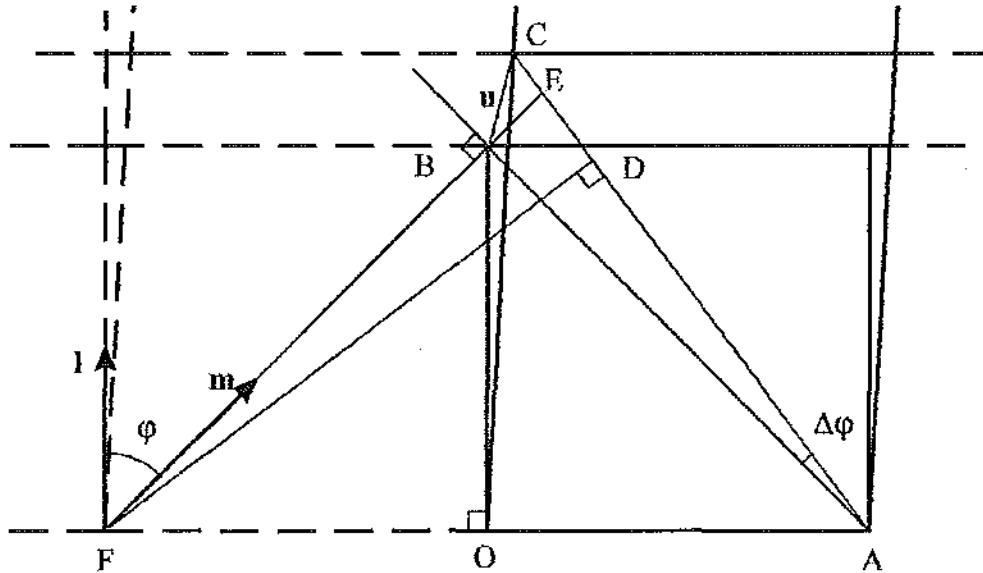


Figura 3.4. Esquema de las magnitudes involucradas en la deformación elástica de la red cristalina.

A partir de ahora nos serviremos de la figura 3.4 para avanzar en la descripción. Denominaremos \mathbf{m} al vector unitario normal a los planos de reflexión de nuestro experimento de difracción. Durante el segundo paso el átomo situado en B se desplaza hasta C. Nos interesa conocer el valor del desplazamiento EB en la dirección normal a los planos de reflexión, es decir, en la dirección de \mathbf{m} . Si consideramos que $\Delta\varphi$ es suficientemente pequeño, EB se puede calcular como la proyección de CB en la dirección de \mathbf{m} , es decir

$$EB/OB = (CB/OB) \cdot \mathbf{m} = \sum_{i,j} m_i A'_{ij} l_j = \sum_i m_i u_i \quad (3.55)$$

Igualmente expresaremos $\Delta d/d$ y $\Delta\varphi$ según

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{EB}{BF} = \frac{EB}{OB} \frac{OB}{BF} = \sum_i m_i u_i \cos \varphi \quad (3.56)$$

$$\Delta \varphi = \frac{EB}{AB} = \frac{EB}{OB} \frac{OB}{AB} = \sum_i m_i u_i \sin \varphi \quad (3.57)$$

Estas dos ecuaciones se pueden expresar de una forma más intuitiva si definimos el vector unitario \mathbf{n} paralelo a \mathbf{u} , con lo cual $A'_{ij} = u_0 n_i l_j$:

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_m = u_0 \cos(\mathbf{m}, \mathbf{n}) \cos(\mathbf{m}, \mathbf{l}) \quad (3.58)$$

$$(\Delta \varphi)_m = u_0 \cos(\mathbf{m}, \mathbf{n}) \sin(\mathbf{m}, \mathbf{l}) \quad (3.59)$$

En las ecuaciones (3.58) y (3.59) el subíndice \mathbf{m} se refiere a la dirección en la que se miden $\Delta d/d$ y $\Delta \varphi$, que coincide, evidentemente, con la normal a los planos de reflexión de la medida de difracción (con el vector de difracción). Si quisiéramos conocer $(\Delta d/d)_\perp$ y $(\Delta \varphi)_\perp$, esto es, en la dirección normal a la interfase, a partir del difractograma producido por el conjunto de planos perpendiculares a la dirección \mathbf{m} , tendríamos que

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_\perp = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_m \frac{\cos(\mathbf{m}, \mathbf{n}) \cos(\mathbf{m}, \mathbf{l})}{\cos(\mathbf{l}, \mathbf{n})} \quad (3.60)$$

$$(\Delta \varphi)_\perp = 0 \quad (3.61)$$

Si además \mathbf{l} es paralelo a un eje de simetría del cristal, entonces \mathbf{u} es paralelo a \mathbf{l} y la expresión (3.60) queda

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_\perp = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_m \frac{1}{\cos^2(\mathbf{m}, \mathbf{l})} = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_m \frac{1}{\cos^2 \varphi} \quad (3.62)$$

Para poder aplicar las ecuaciones (3.58) y (3.59) es necesario calcular el vector \mathbf{u} que define la dirección de desplazamiento de los átomos. Esto se consigue gracias a las relaciones que ligán los esfuerzos mecánicos y las deformaciones en un cristal cúbico e imponiendo que no haya desplazamientos en la interfase. Así se llega a la siguiente fórmula, que indica la relación de proporcionalidad entre las tres componentes del vector \mathbf{u} :

$$u_1 : u_2 : u_3 = \frac{l_1}{c_{44} - l_1^2 C} : \frac{l_2}{c_{44} - l_2^2 C} : \frac{l_3}{c_{44} - l_3^2 C}, \quad (3.63)$$

donde $C = 2c_{44} - c_{11} + c_{12}$ y c_{11}, c_{12}, c_{44} son las constantes de elasticidad del material. Una vez conocidas las relaciones de proporcionalidad, el valor real de las componentes de \mathbf{u} se pueden calcular gracias a la expresión siguiente

$$u_1 \{ (c_{11} - c_{44}) l_1^2 + c_{44} \} + u_2 l_1 l_2 (c_{12} + c_{44}) + u_3 l_1 l_3 (c_{12} + c_{44}) + \epsilon_{11} l_1 (c_{11} + 2c_{12}) = 0 \quad (3.64)$$

Las ecuaciones (3.63) y (3.64) permiten obtener las componentes del vector de desplazamiento en función del valor de la deformación en el plano ε_{II} .

Desde el punto de vista de la difracción nos interesa poder calcular la distancia interplanar de los planos de reflexión utilizados. La medida del difractograma proporciona la distancia interplanar del material en una dirección \mathbf{m} perpendicular a los planos de reflexión. La distancia interplanar obtenida del experimento depende de la composición del material, su estequiometría y el grado de deformación de la red. La expresión que liga la deformación $\varepsilon_{\mathbf{m}}$ en la dirección \mathbf{m} con la deformación en el plano ε_{II} es la siguiente

$$\varepsilon_{\mathbf{m}} = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\mathbf{m}} = \frac{d_c^* - d_s}{d_s} = \frac{1}{P} \frac{a_c - a_s}{a_s} = -\frac{1}{P} \varepsilon_{\text{II}} \quad (3.65)$$

donde d_c^* y d_s son las distancias interplanares de la capa deformada y el sustrato medidas en la dirección \mathbf{m} (ver la figura 3.3) y P es el factor de corrección por deformación que se denomina habitualmente factor de corrección de Poisson. El factor de Poisson vale

$$P = \frac{-1}{\sum_i m_i u_i \cos \varphi} \quad (3.66)$$

Si tenemos en cuenta que antes del proceso de deformación las celdillas unidad de la capa y el sustrato son geoméricamente semejantes, de la expresión (3.65) se deduce que

$$d_c^* = d_s \left(1 - \frac{1}{P} \right) + \frac{d_c}{P} \quad (3.67)$$

donde d_c es la distancia interplanar de la capa en la dirección \mathbf{m} antes de sufrir la deformación.

Como resumen de este apartado diremos que se han obtenido las expresiones de los dos parámetros más importantes necesarios para calcular el perfil de difracción de un material epitaxial arbitrario. Estos parámetros son la distancia interplanar d_c^* de la capa deformada en una dirección \mathbf{m} normal a los planos de reflexión utilizados (ecuación (3.67)) y la desorientación $\Delta\varphi$ entre los planos de reflexión de la capa deformada y el sustrato (ecuación (3.57)).

3.4.2 CAPA PARCIALMENTE RELAJADA. GENERALIZACIÓN DEL MODELO DE ELASTICIDAD

Supondremos ahora que el material se ha relajado plásticamente mediante la generación de una red de dislocaciones. En este caso la constante de red en el plano a_{\parallel} es distinta que la constante de red del sustrato a_s y toma el siguiente valor [Sanz-Hervás, 1995B]

$$a_{\parallel} = a_c R + a_s (1 - R) \quad (3.68)$$

donde R es un parámetro de relajación macroscópico que vale $R = 0$ en una capa totalmente pseudomórfica ($a_{\parallel} = a_s$) y $R = 1$ en una capa totalmente relajada ($a_{\parallel} = a_c$). De acuerdo con la definición del parámetro de relajación, la expresión (3.50) se convierte en

$$\varepsilon_{\parallel} = (1 - R) \frac{a_s - a_c}{a_s} \quad (3.69)$$

La generación de dislocaciones no tiene por qué tener lugar necesariamente en la interfase entre el sustrato y la capa directamente en contacto con él, sino que puede ocurrir entre cualquier otro par de capas en contacto o incluso en el interior de una única capa o del sustrato [Beanland, 1995]. Es quizá útil olvidar por un momento la división arbitraria del material epitaxial en capas discretas crecidas unas sobre otras y pensar en el material como un continuo en el que existe una determinada distribución de dislocaciones. En este caso se puede generalizar el concepto de coherencia y relajación, y no referir todas las magnitudes al sustrato sino al material inmediatamente por debajo de la región considerada. Esta idea ha sido apuntada también por otros autores [Zhu, 1994] pero sin incluirla en un modelo de cálculo de difractogramas. Podemos dividir ahora el material en láminas en cuyo interior la constante de red en el plano a_{\parallel} es constante. Si denotamos mediante un índice i las diferentes láminas del material, podremos relacionar la constante de red en el plano a_{\parallel}^i de la capa i con la constante de red en el plano a_{\parallel}^{i-1} de la capa inferior mediante una expresión análoga a (3.68)

$$a_{\parallel}^i = a_c^i R^i + a_{\parallel}^{i-1} (1 - R^i) \quad (3.70)$$

donde a_c^i es la constante de red de la lámina i y R^i es el parámetro de relajación entre la capa i y la $i-1$. En este caso, la deformación en el plano en la capa i toma la expresión

$$\varepsilon_{\parallel}^i = (1 - R^i) \frac{a_{\parallel}^{i-1} - a_c^i}{a_{\parallel}^{i-1}} \quad (3.71)$$

Obsérvese que las ecuaciones (3.70) y (3.71) permiten describir cualquier evolución del estado de relajación del material en la dirección perpendicular a la superficie.

La ecuación (3.67) se puede generalizar igualmente para el caso de capas relajadas

$$d_c^{*i} = d_{\Pi}^{i-1} \left(1 - \frac{1}{P^i} \right) + \frac{d_c^i}{P^i} \quad (3.72)$$

donde d_{Π}^{i-1} se calcula con la ayuda de (3.71).

3.5 SIMULACIÓN NUMÉRICA DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

En los apartados anteriores se han descrito, en primer lugar, los fundamentos de la teoría dinámica de rayos X según la formulación de Takagi y Taupin y, a continuación, se ha presentado la teoría de elasticidad en materiales epitaxiales desarrollada por Hornstra y Bartels. En este apartado se describe parte del trabajo original de esta tesis, consistente en la reunión de estos dos modelos en un único sistema que permite el cálculo mediante ordenador de los difractogramas de estructuras epitaxiales multicapa.

3.5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Nuestro objetivo es el cálculo numérico del difractograma obtenido en un experimento de difracción de rayos X. En el capítulo dedicado a las técnicas instrumentales se realizará una descripción más completa de los tipos de experimento y sus peculiaridades. Baste por el momento decir que nos interesa simular medidas $\theta 2\theta$ que son especialmente sensibles a los cambios de deformación en el cristal, relacionados con cambios de la composición y el estado de coherencia del material epitaxial. La teoría de Takagi y Taupin permite el cálculo de materiales deformados en los que la constante de red del material varía en la dirección z perpendicular a los planos de reflexión. Por otra parte, hemos visto que la teoría de elasticidad nos permite predecir el grado de deformación $\varepsilon_m = (\Delta d/d)_m$ perpendicular a los planos de reflexión utilizados teniendo en cuenta los valores de las constantes de red y el grado de relajación del material. Tenemos pues las herramientas necesarias para simular el comportamiento de los difractogramas reales.

Nuestro objetivo es desarrollar un modelo lo más general posible. Esto supone incluir, entre otros, los siguientes problemas:

- ❶ Las muestras están formadas por estructuras con capas de distinta composición, estequiometría y espesor.
- ❷ Las capas tienen un grado de relajación concreto que puede ir desde la coherencia perfecta hasta la relajación total.

- ④ El modelo debe ser capaz de calcular cualquier reflexión, simétrica o asimétrica, a partir de cualquier orientación del sustrato.
- ⑤ Las capas pueden tener composición o relajación no uniforme.
- ⑥ La orientación de corte del sustrato puede no coincidir con una dirección cristalográfica concreta.
- ⑦ Las capas teóricamente paralelas pueden estar desorientadas entre sí debido a los procesos de deformación y relajación.
- ⑧ Algunas muestras están formadas por la repetición periódica de un conjunto de capas (superredes y pozos cuánticos múltiples).
- ⑨ Algunas muestras presentan desviaciones respecto a sus valores nominales de espesor y composición.
- ⑩ En todos los casos es necesario calcular una serie de parámetros característicos de los materiales a partir de datos tabulados.

El objetivo de un estudio de difracción de rayos X es la caracterización de una muestra. Para ello es necesario interpretar correctamente el perfil de difracción experimental. En general se dispone de unos datos de partida mínimos proporcionados por el creador de la muestra o por otras técnicas de caracterización. A partir de estos datos se realiza la simulación del perfil de difracción teórico correspondiente y se compara con el perfil experimental. Mediante un proceso de ensayo y error se retoca el modelo provisional de la estructura de la muestra hasta que la semejanza entre los difractogramas experimental y teórico es satisfactorio. En ese momento el último modelo de la muestra empleado es el que se considera como más próximo a la realidad. En los siguientes apartados se detalla cómo se realiza el cálculo de un difractograma teórico atendiendo a los puntos arriba enumerados.

3.5.2 DATOS MÍNIMOS DE PARTIDA

Para realizar el cálculo de un difractograma es necesario disponer a priori de los siguientes parámetros:

- ① Datos sobre el experimento:
 - Longitud de onda de la radiación utilizada λ
 - Reflexión utilizada $nh\ nk\ nl$
 - Azimut de la muestra respecto al haz incidente ψ
 - Margen angular de la simulación (θ_1, θ_2)
 - Intervalo angular entre los puntos de la simulación $\Delta\theta$
- ② Datos sobre el sustrato:
 - Composición del sustrato

- Orientación cristalina del sustrato
- Ángulo de desorientación del sustrato α
- ③ Datos sobre las capas:
 - Número de capas N
 - Composición y estequiometría de las capas
 - Grado de relajación de las capas
 - Desorientación de las capas respecto al sustrato
- ④ Datos sobre estructuras complejas:
 - Perfiles de composición y relajación no uniformes
 - Estructuras periódicas
 - Desviación de los valores nominales

3.5.3 CÁLCULO DEL FACTOR DE ESTRUCTURA

El factor de estructura es un parámetro muy importante que relaciona la intensidad difractada por un material con su estructura cristalina y su densidad electrónica por un lado, y con la reflexión utilizada en el experimento por otro. Como se vio en el apartado 2.2.5 del capítulo 2, el factor de estructura se expresa como

$$F_H = \sum_k f_k \exp(-i2\pi \mathbf{B}_H \cdot \mathbf{r}_k) \quad (3.73)$$

donde f_k es el factor de dispersión atómica del átomo k , \mathbf{B}_H es el vector de difracción y \mathbf{r}_k es el vector de posición del átomo k . El vector \mathbf{B}_H se puede expresar en función de los vectores \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} de la red recíproca de la forma $\mathbf{B}_H = nh\mathbf{A} + nk\mathbf{B} + nl\mathbf{C}$, donde (nh, nk, nl) son las coordenadas del vector de difracción, que coinciden con los índices de la reflexión utilizada. Análogamente, $\mathbf{r}_k = x_k\mathbf{a} + y_k\mathbf{b} + z_k\mathbf{c}$ donde \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , son los vectores que definen la celdilla unidad y x_k , y_k , z_k son las coordenadas del átomo k . Según esto, el factor de estructura se calcula como

$$F_H = \sum_k f_k \exp[-i2\pi n(x_k h + y_k k + z_k l)] \quad (3.74)$$

siendo n el orden de la reflexión. Las coordenadas x_k , y_k , z_k dependen de la estructura cristalina del material. En el caso del Si y el Ge, la celdilla unidad tiene la conocida estructura de diamante, mientras que los compuestos III-V y II-VI tienen estructura zinc-blenda. En el apéndice D se detallan las posiciones de los átomos dentro de la celdilla unidad en cada caso.

El factor de dispersión atómica se calcula según la siguiente expresión

$$f_k = f_k^0 + \Delta f_k' + i\Delta f_k'' \quad (3.75)$$

donde f_k^0 es el factor de dispersión para alta frecuencia, y $\Delta f_k'$ y $\Delta f_k''$ son la parte real e imaginaria, respectivamente, del factor de corrección por dispersión anómala. Los valores de estos tres parámetros están tabulados para todos los elementos simples (ver el apéndice D) en función del cociente $\sin \theta_B / \lambda$. Cuando el valor de $\sin \theta_B / \lambda$ no coincide con el valor tabulado, el factor de dispersión atómica se ha calculado mediante interpolación lineal entre los valores tabulados. Análogamente, para los compuestos binarios no estequiométricos (GeSi) y los compuestos ternarios y cuaternarios se han calculado los factores de dispersión atómica de los cationes y los aniones por separado aplicando una ley de ponderación (ley de Vegard) [Macrander, 1986].

3.5.4 CÁLCULO DE LA DEFORMACIÓN ELÁSTICA Y LA RELAJACIÓN

En los apartados 3.4.1 y 3.4.2 se ha descrito el modelo de deformación elástica y relajación referido a capas epitaxiales. En este apartado se explica el cálculo de la distancia interplanar en función de la reflexión utilizada en el experimento.

Supongamos, en el caso más general, que la muestra está dividida en L láminas y dentro de cada una el material es uniforme. De cada lámina i se conoce la composición y el grado de relajación R^i respecto a la lámina anterior $i-1$. Supongamos que la orientación cristalina del sustrato se designa mediante los índices de Miller (l_1, l_2, l_3) y la reflexión está definida mediante $nh\ nk\ nl$. Las constantes de red a_c^i y a_c^{i-1} de las capas i e $i-1$ se pueden calcular a partir de su composición y aplicando la ley de Vegard en los materiales compuestos. La constante de red en el plano a_{π}^i de la capa i vale, según (3.70),

$$a_{\pi}^i = a_c^i R^i + a_{\pi}^{i-1} (1 - R^i) \quad (3.76)$$

La distancia interplanar del material deformado d_{hkl} en la dirección (h, k, l) normal a los planos de reflexión se calcula a través de (3.72), es decir,

$$d_{hkl}^{*i} = a_{\pi}^{i-1} \left(1 - \frac{1}{P_{hkl}^i} \right) + \frac{a_c^i}{P_{hkl}^i} \quad (3.77)$$

El factor de corrección P_{hkl}^i determina el grado de deformación del material en función de la orientación del sustrato y de los planos de reflexión y de las constantes de elasticidad del material. Se calcula a partir de la expresión (3.66), que repetimos por comodidad

$$P_{hkl} = \frac{-1}{\sum_i m_i u_i \cos \varphi} \quad (3.78)$$

m_i son las componentes del vector unitario perpendicular a los planos de reflexión, es decir,

$$m_i = \frac{H}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad H = h, k, l \quad (3.79)$$

φ es el ángulo que forman los planos de reflexión con el vector perpendicular al sustrato, con lo que

$$\cos \varphi = \frac{\sum m_i l_i}{\sqrt{\sum l_i^2}} \quad (3.80)$$

Las componentes u_i del vector de deformación \mathbf{u} se calculan según las relaciones (3.63) y (3.64) recogidas en el apartado 3.4.1. Las constantes de elasticidad del material c_{11} , c_{12} y c_{44} se calculan a partir de sus valores tabulados (apéndice D) aplicando la ley de Vegard.

3.5.5 CÁLCULO DEL FACTOR DE ASIMETRÍA

Como se vio en el capítulo 2, el factor de asimetría es un término geométrico importante porque incluye la relación entre las direcciones de los haces incidente y difractado y la superficie de la muestra. En el apartado 3.3 se han estudiado las posibles orientaciones entre los planos de reflexión y la superficie y la influencia del ángulo de desorientación del sustrato. Gracias a este estudio y al criterio de signos allí establecido podemos ahora abordar con cierta sencillez el cálculo del factor de asimetría.

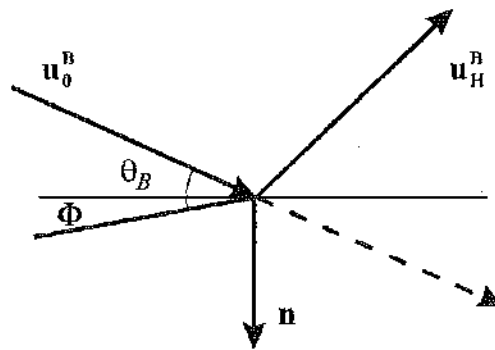


Figura 3.5. Diagrama de los vectores involucrados en el cálculo del factor de asimetría b .

El factor de asimetría b se define como el cociente

$$b = \frac{\gamma_0}{\gamma_H} = \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_0^B}{\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_H^B} \quad (3.81)$$

donde \mathbf{n} es el vector unitario normal a la superficie dirigido hacia el interior del cristal, y \mathbf{u}_0^B y \mathbf{u}_H^B son los vectores unitarios de dirección del haz incidente y difractado respectivamente.

Atendiendo a la figura 3.5, llamando Φ al ángulo neto que forman los planos de reflexión con la superficie, tenemos que

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= \cos(\mathbf{n}, \mathbf{u}_0^B) = \cos\left(\frac{3\pi}{2} + \theta_H - \Phi\right) = \sin(\theta_H - \Phi) \\ \gamma_H &= \cos(\mathbf{n}, \mathbf{u}_H^B) = \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_B + \Phi\right) = -\sin(\theta_B + \Phi)\end{aligned}\quad (3.82)$$

El factor de asimetría vale por consiguiente

$$b = -\frac{\sin(\theta_B - \Phi)}{\sin(\theta_B + \Phi)} \quad (3.83)$$

El ángulo neto Φ , según el criterio de signos del apartado 3.3, se calcula a partir de

$$\Phi = \varphi + \Delta\varphi - \beta \quad (3.84)$$

donde φ es el ángulo entre la normal a los planos de reflexión del sustrato y la orientación nominal del sustrato, $\Delta\varphi$ es el ángulo de inclinación de los planos de reflexión de la capa epitaxial respecto a los del sustrato, y β es el ángulo efectivo de desorientación del sustrato.

En el caso de una estructura multicapa, formada por L láminas de material uniforme, habría que calcular el factor de asimetría b^i en cada una de las láminas i .

3.5.6 CÁLCULO DE LA ECUACIÓN DE REFLECTIVIDAD

Supongamos que queremos calcular la curva de reflectividad de una estructura multicapa cualquiera dentro del margen angular (θ_1, θ_2) . En el apartado 3.2.4 vimos la solución analítica de las ecuaciones de Takagi y Taupin para el caso de dos ondas en el cristal. La ecuación (3.30) permite conocer el cociente de amplitudes $X(z, \theta)$ a una profundidad dada z , si conocemos el cociente X_0 en $z = Z_0$. La ecuación (3.30) junto con las expresiones (3.25-.28) y (3.31) permiten calcular el cociente de amplitudes de cualquier estructura sin más que subdividir el material en L láminas uniformes. El cociente en la cara superior del sustrato X_s se calcula aplicando la ecuación (3.33). A partir de $X_0 = X_s$, se calcula consecutivamente el cociente $X(z^i, \theta)$ en la cara superior de cada lámina i hasta llegar a la cara superior de la muestra y obtener $X(0, \theta)$. El cociente entre las intensidades de los haces difractado e incidente o reflectividad se obtiene multiplicando el cociente de amplitudes por su conjugado complejo

$$R(\theta) = \frac{1}{|b|} X(0, \theta) X^*(0, \theta) \quad (3.85)$$

Este procedimiento se repite para todos los valores de θ dentro del margen angular escogido. La curva final $R(\theta)$ en función del ángulo de incidencia θ constituye el difractograma teórico de la estructura estudiada.

Conocemos ya casi todos los datos necesarios para calcular la reflectividad $X(z', \theta)$ en cada lámina i . En los apartados anteriores hemos descrito el cálculo del factor de estructura F_H^i , la distancia interplanar d_{hkl}^{*i} de los planos de reflexión utilizados, y el factor de asimetría de la reflexión b^i . Nos queda únicamente por ver el cálculo del parámetro de desviación α_H^i .

Según el apartado 2.3.4 del capítulo 2 el parámetro de desviación mide la separación entre el ángulo de incidencia y el ángulo de Bragg cinemático. El parámetro de desviación de la lámina i se expresa de forma general como

$$\alpha_H^i = -2(\theta - (\theta_B^i \pm \Delta\phi^i)) \sin(2\theta_B^i) \quad (3.86)$$

donde $\Delta\phi^i$ es la inclinación de los planos de reflexión de la capa respecto a los del sustrato y el signo delante de $\Delta\phi^i$ es + para salida rasante y - para incidencia rasante. Aquí se debe observar que $\Delta\phi^i$ es positivo o negativo independientemente de este signo. En la expresión (3.86) no se incluyen el ángulo que forman los planos de reflexión con el plano nominal de corte del sustrato ϕ ni el ángulo de desorientación efectivo del sustrato β . Para calcular el parámetro de desviación nos interesa la diferencia neta entre la posición teórica de Bragg y la posición real del haz incidente durante el experimento. Durante el proceso de alineación el ángulo de incidencia del haz se corrige para incluir tanto ϕ como β y no es necesario ponerlos de forma explícita en la ecuación (3.86).

3.5.7 CÁLCULO DE CAPAS NO UNIFORMES

Como hemos visto en apartados anteriores, la estructura cuyo difractograma queremos calcular se divide en L láminas uniformes sobre las que se aplica la solución analítica de las ecuaciones de Takagi y Taupin. Este método de cálculo permite incluir fácilmente capas de composición no uniforme. Supongamos que queremos incluir una capa de un compuesto cuaternario $A_xB_yC_{1-x}D_{1-y}$ e imaginemos un caso general en el que las proporciones x e y no son constantes. Podemos subdividir la capa en un número suficiente de láminas de espesor fijo Δt y calcular las proporciones x e y en función de la altura t' de la lámina i sobre la interfase con la capa anterior

$$\begin{aligned} x &= x(t') \\ y &= y(t') \end{aligned} \quad (3.87)$$

Por razones de cálculo es conveniente definir las proporciones x e y de cada lámina en la mitad de su espesor. Esto implica que la altura t^i de la lámina i sobre la interfase es

$$t^i = \frac{2i-1}{2} \Delta t \quad (3.88)$$

La variación de x e y con la altura t^i puede seguir distintos comportamientos. En general es interesante incluir una variación polinómica del tipo

$$\begin{aligned} x &= x_0 + x_1 t^i + x_2 (t^i)^2 + \dots + x_n (t^i)^n \\ y &= y_0 + y_1 t^i + y_2 (t^i)^2 + \dots + y_n (t^i)^n \end{aligned} \quad (3.89)$$

También se pueden incluir capas con relajación no uniforme. Bastaría en este caso con definir un parámetro de relajación $R = R(t^i)$ o, de forma explícita,

$$R = R_0 + R_1 t^i + R_2 (t^i)^2 + \dots + R_n (t^i)^n \quad (3.90)$$

3.5.8 CÁLCULO DE ESTRUCTURAS PERIÓDICAS

Por razones de comodidad es interesante incluir una rutina que permita el cálculo automático de estructuras periódicas como superredes o pozos cuántico múltiples. De esta forma se ahorra al usuario la tediosa labor de tener que introducir un gran número de datos iguales. Para definir una superred basta con indicar el número de capas que forman cada periodo, el número de periodos de la superred y una indicación de cuándo comienza el primer periodo. De esta forma, es suficiente con introducir los parámetros de un periodo para tener definida toda la superred.

3.5.9 CÁLCULO DE DESVIACIÓN DE LOS VALORES NOMINALES

Durante el crecimiento de cualquier estructura epitaxial el control de los parámetros de depósito no es exacto, sino que existe una cierta dispersión inherente a cualquier proceso real. Esto implica que las características de las capas epitaxiales se alejan del valor nominal fijado a priori. Un caso especialmente interesante es el de cualquier estructura multicapa periódica, en las que puede haber una fluctuación de valores entre los distintos periodos. Como se verá en el apartado 5.2 del capítulo 5, este comportamiento se puede simular mediante el método de Montecarlo, definiendo las magnitudes que sufren variaciones mediante una variable aleatoria de un tipo determinado [Speriosu, 1984].

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE MEDIDA DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 2 se han descrito los modelos teóricos que explican la difracción de rayos X en un medio cristalino. En el capítulo 3 se describió la teoría dinámica de la difracción aplicada a cristales elásticamente deformados. También se presentó un modelo de elasticidad anisótropa aplicable a estructuras epitaxiales deformadas. Este conjunto teórico permitió la descripción de un modelo numérico para el cálculo mediante ordenador del difractograma de una estructura epitaxial arbitraria, haciéndose énfasis en la máxima generalidad posible del problema. A este capítulo 4 corresponde la descripción de las técnicas de medida de difractogramas de rayos X y los problemas que aparecen asociados. Se repasan, en primer lugar, las configuraciones experimentales de interés y la información que aportan; a continuación, se describe el difractómetro con el que se han realizado los experimentos del capítulo 5; por último, se comentan los principales criterios que se deben seguir a la hora de realizar un experimento.

El apéndice B complementa este capítulo al describir los fundamentos en que se basan las técnicas de acondicionamiento del haz y resumir la influencia de los efectos instrumentales en los difractogramas experimentales.

4.2 CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE UN EXPERIMENTO DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

En este apartado se repasan los conceptos básicos de un experimento de difracción de rayos X.

4.2.1 DESCRIPCIÓN DE UN DIFRACTÓMETRO BÁSICO

Para poder definir qué características debe reunir un difractómetro de rayos X es necesario considerar antes los requisitos mínimos que un experimento de difracción debe cumplir, que son los siguientes:

- ❶ El haz incidente, el haz difractado y el vector de difracción, normal a los planos de reflexión, deben formar un plano, llamado plano de difracción.
- ❷ El haz incidente debe formar con los planos de reflexión de la muestra un ángulo θ igual o cercano al ángulo de Bragg del sustrato para la reflexión escogida.
- ❸ Durante la medida, el ángulo de incidencia θ varía dentro de un determinado margen angular, y la intensidad difractada es registrada por el detector. La representación de esta medida, con el ángulo θ como abscisa y la intensidad difractada como ordenada, es lo que denominaremos difractograma o perfil de difracción.

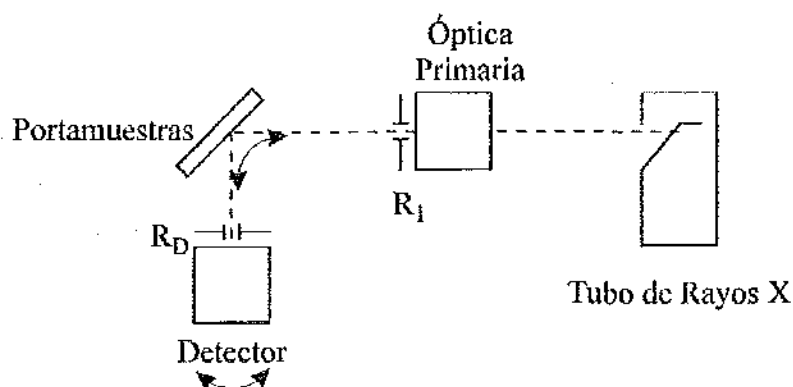


Figura 4.1. Esquema de un difractómetro elemental.

De acuerdo con esto podemos describir un difractómetro de rayos X elemental, según se muestra en la figura 4.1, que debe constar de los siguientes elementos:

- ① Tubo de rayos X: consiste en una lámpara de vacío en cuyo interior se encuentra un filamento de tungsteno y un blanco metálico. Entre el filamento y el blanco hay un potencial elevado que acelera los electrones emitidos por el filamento y los hace chocar contra el blanco. Debido a la colisión de los electrones se emite un espectro de rayos X con ciertas líneas de alta intensidad características del material del blanco y de la tensión de aceleración utilizada. En los difractómetros corrientes el blanco es de cobre y las líneas de emisión más intensas son el doblete $K\alpha_{1,2}$.
- ② Óptica primaria de acondicionamiento del haz: el haz de rayos X emitido por el tubo no es monocromático (dispersión espectral) y tiende a ensancharse a medida que avanza (divergencia angular). La óptica primaria se encarga de eliminar todas las componentes espectrales del haz excepto la línea de emisión que más interese y elimina la divergencia angular. Su funcionamiento se basa en un sistema de reflexiones múltiples sobre cristales de alta calidad cristalina. El apéndice B contiene una descripción más detallada de su funcionamiento.
- ③ Portamuestras: es una pieza desmontable sobre la que se coloca la muestra. Esta montada sobre un conjunto de goniómetros que permiten alinear correctamente la muestra respecto al haz incidente y rotar la muestra durante el experimento.
- ④ Detector: se encarga de registrar la intensidad difractada por la muestra. Generalmente es un detector de centelleo, capaz de medir con gran linealidad en un gran rango dinámico y con bajo ruido de fondo. Está montado sobre un goniómetro que permite su alineación respecto al haz y girarlo durante el experimento concéntricamente a la rotación de la muestra.
- ⑤ Rendijas: a lo largo del recorrido del haz se pueden colocar distintas rendijas. En la configuración más simple se usa una rendija a la salida de la óptica primaria (R_1) para ajustar la sección del haz incidente al tamaño de la muestra y otra rendija (R_2) se sitúa frente al detector para disminuir el ruido, discernir entre distintas contribuciones a la medida, etc.

Una vez vistos los elementos que definen el experimento básico de difracción y el difractómetro elemental, repasaremos las configuraciones experimentales básicas y la información que proporcionan sobre la muestra.

4.2.2 MEDIDA CON EL DETECTOR FIJO

El tipo de experimento más sencillo y más clásico consiste en girar la muestra en torno al ángulo de Bragg del sustrato manteniendo el detector abierto (sin rendija) y en una posición fija. La posición del detector será la que dé la máxima intensidad difractada cuando el haz incidente cumple la condición de Bragg con el sustrato. Este tipo de medida se ha denominado tradicionalmente *rocking curve* en la terminología inglesa.

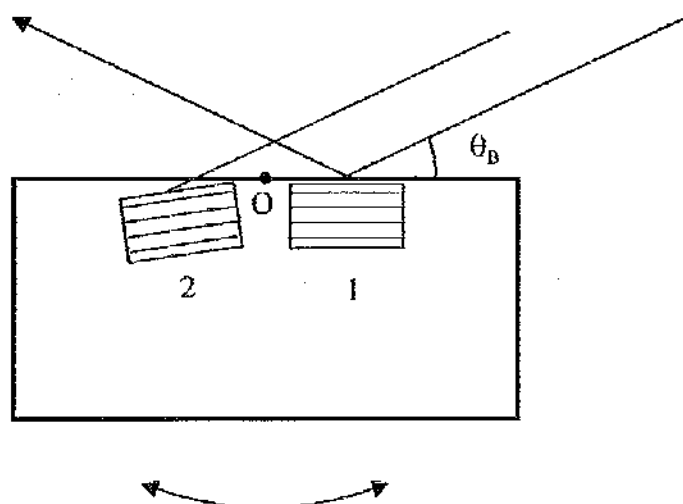


Figura 4.2. Medida θ con el detector fijo de una muestra con granos de igual composición desorientados entre sí. O es el eje de giro de la muestra.

Para comprender el interés de esta medida imaginemos que tenemos una muestra de composición uniforme pero formada por dos regiones cristalinas ligeramente desorientadas entre sí (dos granos), como se muestra en la figura 4.2. Supongamos que alineamos inicialmente el experimento de forma que se cumple la condición de Bragg para la región 1. Esto implica que el detector registrará la intensidad difractada para un ángulo del haz igual a θ_B . Si giramos ahora la muestra, no habrá haz difractado hasta que el haz incidente forme con la región 2 el ángulo de Bragg θ_B . El difractograma de esta muestra mostrará dos picos correspondientes a cada grano de la muestra, y la separación angular entre estos picos coincide con la desorientación cristalina entre los dos granos medida en el plano de difracción. Esta medida, que denominaremos medida θ , es por lo tanto sensible a las variaciones de orientación de los granos de la muestra, y permite estudiar su calidad cristalina. Cuanto más estrecho sea un pico en esta configuración, mejor será su calidad cristalina.

4.2.3 MEDIDA CON EL DETECTOR MÓVIL

Supongamos que la muestra está formada por dos regiones de distinta composición pero cuyos planos cristalinos son perfectamente paralelos entre sí (ver figura 4.3). Supongamos que el ángulo de incidencia del haz cumple la condición de Bragg para la región 1, es decir, forma un ángulo θ_{B1} con los planos de reflexión de la región 1. Para que el detector registre el haz difractado debe estar situado en un ángulo $2\theta_{B1}$ respecto al haz incidente. Si rotamos ahora la muestra hasta que el haz incidente forme el ángulo de Bragg θ_{B2} con los planos de reflexión de la región 2, debemos desplazar el detector a un ángulo $2\theta_{B2} \neq 2\theta_{B1}$ para que registre la intensidad difractada. Según esto, si giramos la muestra un ángulo $\Delta\theta$, debemos girar el detector un ángulo $2\Delta\theta$ para ser capaces de medir la intensidad difractada por regiones de distinta composición de la muestra. Por lo tanto esta medida, que denominaremos medida $\theta/2\theta$, es sensible a la composición del material. La anchura de un pico en esta configuración indica variaciones de composición en el material.

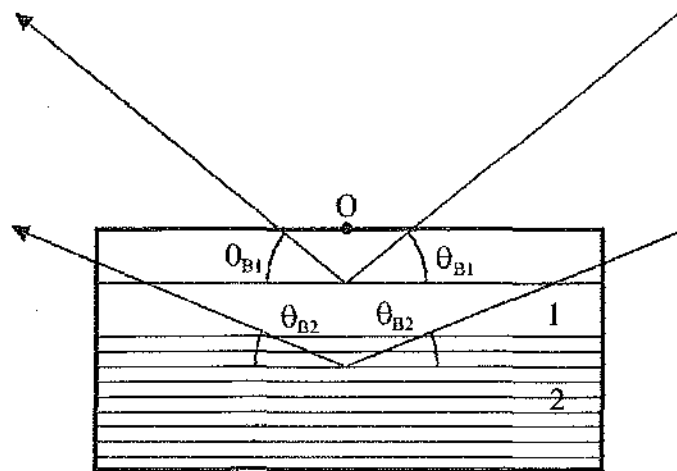


Figura 4.3. Medida $\theta/2\theta$ en un cristal con dos regiones de distinta composición e igual orientación cristalina.

4.2.4 MAPEO $\theta/2\theta$

Los dos tipos de experimento descritos en los apartados anteriores no son más que una simplificación de lo que ocurre en un experimento real. En la práctica, cualquier medida de difracción es sensible tanto a las variaciones de orientación de los granos del cristal (mosaicidad) como a las variaciones en las distancias entre los planos de reflexión del cristal.

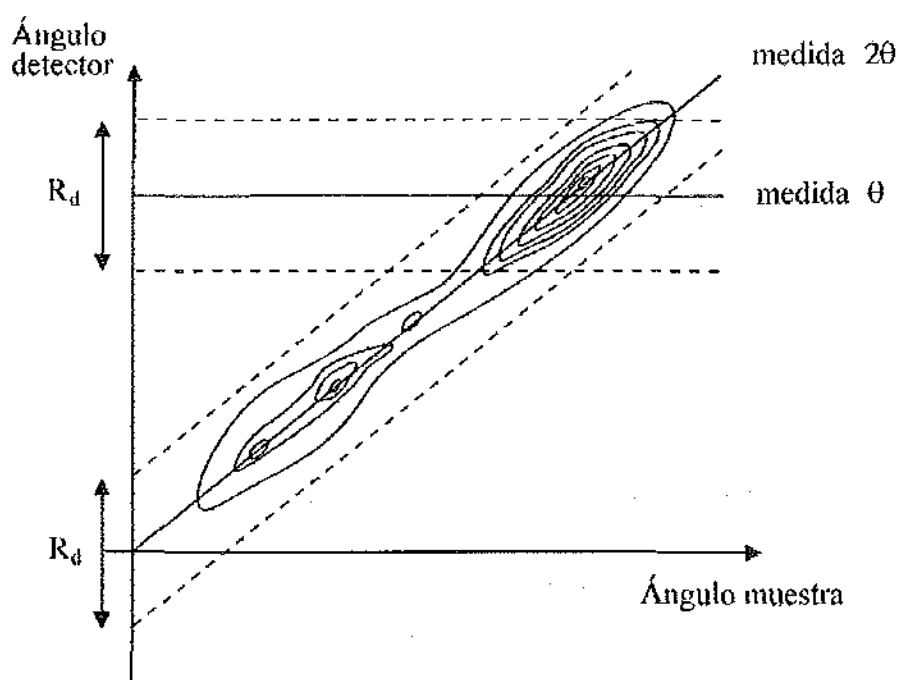


Figura 4.4. Mapa de reflectividad de una capa sobre un sustrato.

La figura 4.4 muestra un mapa de intensidad de una película sobre un sustrato. Este mapa de curvas de nivel se obtiene superponiendo varias medidas ideales θ con distintas posiciones fijas del detector. Debe verse como una representación tridimensional de la intensidad en función de las dos variables angulares. Cualquier corte paralelo al eje de las abscisas representaría una medida θ , mientras que los cortes de pendiente igual a 2 representan medidas $\theta/2\theta$. Desafortunadamente, en esta figura debemos considerar un efecto instrumental que deteriora la medida, esto es, la apertura del detector. La apertura máxima del detector es igual a su área de detección, pero habitualmente se coloca una rendija enfrente del detector para disminuir el ruido de fondo de la medida. Una medida real no es ya, por tanto, equivalente a una sección del mapa de intensidad de la muestra. Por el contrario, en una medida θ el tamaño de la rendija del detector implica que el detector integra la intensidad comprendida entre dos planos paralelos al eje de abscisas y separados entre sí un valor angular igual a la apertura angular de la rendija. El difractograma de una medida θ real representa la intensidad integrada dentro de la apertura R_D de la rendija e incluye contribuciones debidas a la mosaicidad y a las distancias interplanares del material. Análogamente, una medida $\theta/2\theta$ real integra la intensidad de la muestra entre dos planos de pendiente igual a 2, como se muestra en la figura 4.4. Por lo tanto incluye también contribuciones debidas a la mosaicidad y a las distintas distancias interplanares de la muestra. En principio, cuanto más estrecha sea la rendija del detector mejor se pueden aislar

los dos tipos de contribuciones en cada una de las medidas, pero esto también depende del tamaño del haz difractado o de la superficie iluminada en la muestra, como se explica en el apéndice B. La figura 4.4 arroja una sombra de dudas sobre la difracción de rayos X, puesto que es difícil separar el efecto de la mosaicidad y de la composición en las medidas, pero abre también una puerta a la esperanza, ya que se podrían separar ambas contribuciones si se pudiera mapear la intensidad de la muestra con un detector ideal, sensible únicamente al ángulo de llegada al detector de la intensidad difractada. Esta idea es en la que se basa la difracción de triple eje, que veremos en el siguiente apartado.

4.2.5 TÉCNICAS DE TRIPLE EJE

Según vimos en el apartado 4.2.4, una medida de difracción contiene contribuciones debidas a la mosaicidad del cristal y a variaciones de las distancias entre los planos de reflexión. A través de la figura 4.4 se dijo que es posible identificar ambas contribuciones si se dispusiera de un detector sensible al ángulo de llegada al detector de la radiación difractada por la muestra.

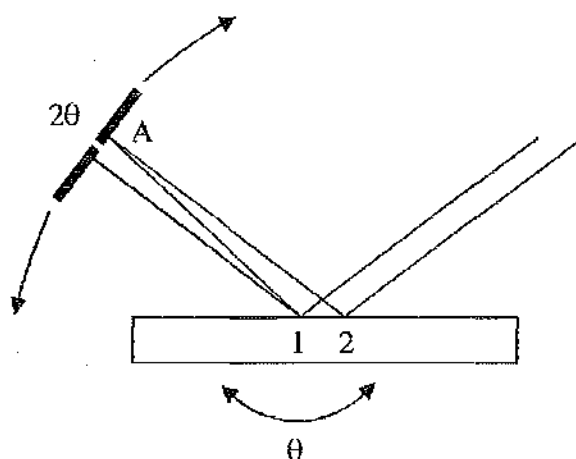


Figura 4.5. Método para medir la distribución angular de la intensidad difractada.

La figura 4.5 muestra una primera aproximación al problema. Si se sitúa una rendija muy estrecha frente al detector y se desplaza el conjunto rendija-detector concéntricamente al punto de incidencia del haz sobre la muestra, es posible registrar la variación de la intensidad difractada en función del ángulo del detector. Realizando esto para distintas posiciones angulares de la muestra se obtiene un mapa de intensidad equivalente al de la figura 4.4. Aunque este procedimiento es más sensible que usar un detector abierto sin ninguna rendija, no impide que hasta el detector lleguen fotones procedentes de zonas

distintas de la muestra, como se indica también en la figura 4.5. Si partimos de un haz ancho, que ilumina una superficie relativamente amplia de la muestra, puede ocurrir que dos zonas 1 y 2 de la muestra sean de tal forma que la intensidad difractada por cada zona llegue a un mismo punto A del recorrido del detector. Para que esto sea posible debe darse una combinación determinada entre las distancias interplanares y la orientación cristalina de las dos regiones de la muestra. Pero, si tenemos en cuenta que ninguna estructura epitaxial es perfectamente uniforme ni cristalina, este efecto puede ser importante en la mayoría de las muestras reales.

Una forma de minimizar este problema es reducir la superficie iluminada de la muestra colimando el haz incidente después de la óptica primaria. De esta forma disminuye el margen angular para el que pueden darse combinaciones de composición y orientación que produzcan intensidad en el mismo punto del recorrido del detector. Otra forma consiste en utilizar reflexiones asimétricas en la muestra, en concreto reflexiones con salida muy rasante. De esta forma tiene lugar una compresión geométrica del haz que limita de nuevo el margen angular para el que puede ocurrir el solapamiento entre las dos contribuciones al haz difractado. Este método ha sido utilizado con éxito por varios investigadores [van der Skuis, 1993].

Con todo, para poder separar las dos contribuciones hace falta un procedimiento sensible al ángulo de llegada al detector de la radiación e insensible a la posición de la radiación a lo largo del recorrido del detector. Esto se puede lograr colocando un colimador largo en forma de tubo muy fino delante del detector, método semejante a la rendija Soller empleada para estudiar materiales policristalinos [Bowen, 1994]. Sin embargo, un procedimiento que permite mejor resolución angular es el uso de un colimador de canal como analizador de la intensidad difractada [Tanner, 1993]. Este método se denomina triple eje y se muestra en la figura 4.6. El analizador se monta sobre un eje paralelo al de la muestra y se gira independientemente de esta. Los haces difractados por las regiones 1 y 2 llegan al mismo punto A, pero el ángulo de incidencia de cada rayo con la primera superficie del analizador es distinto. Al rotar el analizador, la condición de Bragg se cumple por separado para cada caso, permitiendo distinguir entre las regiones 1 y 2. La resolución angular del analizador es igual a la anchura intrínseca de su curva de reflectividad equivalente. Se recomienda la lectura del apéndice B para comprender el funcionamiento del colimador de canal.

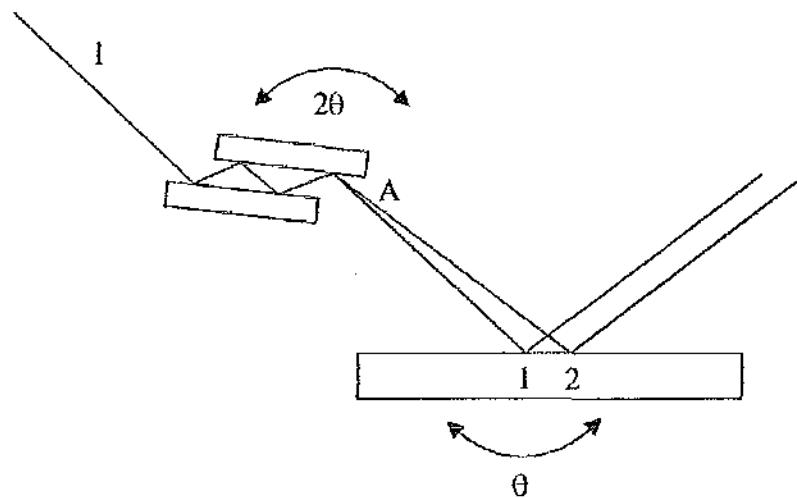


Figura 4.6. Esquema del método de triple eje.

Con el método de triple eje se puede distinguir entre las variaciones de deformación del material y la mosaicidad o desorientación de los granos que lo forman. Para medir la mosaicidad hay que mantener el analizador en una posición fija e ir rotando la muestra. De esta forma distintas regiones del material con distintas orientaciones van produciendo consecutivamente picos de difracción. La anchura y la distribución de estos picos permiten caracterizar la mosaicidad y la perfección cristalina del material. Las variaciones de deformación, debidas a distinta composición y/o relajación, se miden realizando medidas $\theta/2\theta$, es decir, girando el analizador a una velocidad angular doble que la de la muestra. De esta forma se mantiene la relación correcta entre el ángulo de incidencia θ en los planos de reflexión y la posición del analizador 2θ respecto al haz directo.

El método de triple eje se emplea también para medir la dispersión difusa debida al daño superficial introducido por un proceso de lijado o pulido de la muestra [Tanner, 1993]. En muestras dislocadas permite identificar detalles de composición cuando la medida de difracción de alta resolución convencional sólo presenta una borrosa mezcla de picos. La difracción de triple eje permite, por fin, hacer mapas del espacio recíproco. Este método consiste en realizar un mapa $\theta/2\theta$ de la muestra y transformarlo en unidades del espacio recíproco mediante una transformación matemática sencilla. Un mapa en el espacio recíproco proporciona información sobre las variaciones de composición y relajación de la muestra, presencia de granos, mosaicidad y dispersión difusa, es decir, es el compendio de toda la información que la difracción de rayos X puede proporcionar sobre una muestra epitaxial.

4.3 DESCRIPCIÓN DEL DIFRACTÓMETRO D³

En este apartado se describe brevemente el difractómetro de alta resolución D³ fabricado por Bede Scientific Instruments en Durham, Inglaterra. Con ello se pretende, en primer lugar, mostrar las características de un difractómetro real. Por otra parte, todas las medidas que se presentan en el capítulo 5 se han realizado con este equipo y es importante referirse a él al comentar los efectos instrumentales en la medida y su influencia en los resultados.

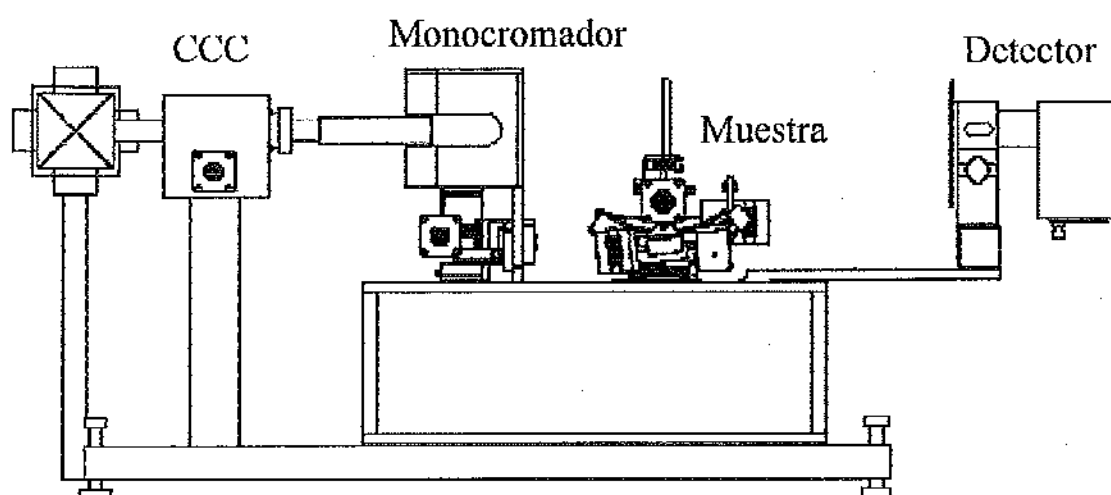


Figura 4.7. Vista en alzado del difractómetro D³.

El D³ está montado sobre un bastidor de aluminio, en cuya parte inferior se encuentran el generador de alta tensión y la electrónica de control, toma de datos y comunicación con el ordenador de medida. Por encima se encuentra la cabina de medida, separada de la electrónica por una encimera rellena con láminas de plomo que protege la electrónica de la radiación. La cabina de medida tiene paredes de metacrilato dopado con plomo que impiden que la radiación alcance al operario. En las figuras 4.7 y 4.8 se muestra el aspecto del difractómetro. A continuación se repasa cada uno de sus elementos principales.

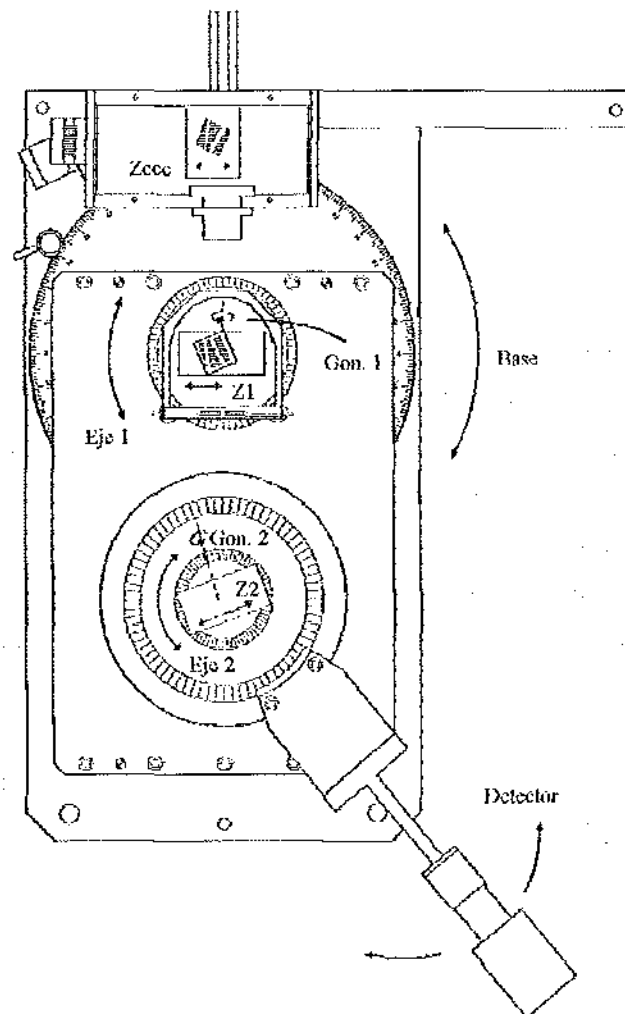


Figura 4.8. Vista en planta del difractor D^1 .

4.3.1 TUBO DE RAYOS X

El tubo de rayos X es el modelo PW 2283/20 de Philips con ánodo fijo de cobre y foco fino alargado. Funciona a una potencia máxima de 2,2KW (55mA, 40KV). Tiene una ventana de berilio para filtrar las líneas $Cu K\beta$ y dejar pasar el doblete $Cu K\alpha_{1,2}$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$).

4.3.2 ÓPTICA PRIMARIA

La óptica primaria está formada por dos colimadores de canal (CCC y Monocromador en la figura 4.7) de silicio de alta calidad cristalina [Loxley, 1994]. Cada colimador consta de dos canales. El primero está cortado según la dirección (011) y proporciona cuatro reflexiones simétricas 022 en su interior. Este canal proporciona alta resolución angular (5 segundos de

arco) y baja intensidad (100.000 c.p.s.), por lo que se utiliza para observar detalles finos del difractograma. El segundo canal está cortado desorientado $17,65^\circ$ respecto a la dirección (011). Proporciona dos reflexiones asimétricas 022, con menor resolución (12 segundo de arco) y mayor intensidad (500.000 c.p.s.) que el canal de alta resolución. Por ello es el usado habitualmente excepto en medidas que exigen la máxima resolución angular.

El haz emitido por la lámpara de rayos X llega hasta el primer colimador de canal, alojado en un caja metálica protectora. Este colimador se puede desplazar perpendicularmente a la dirección de entrada de la radiación (traslación Z_{ccc}) para permitir que el haz atraviere uno de los dos canales o retirar totalmente el colimador de la trayectoria del haz. A continuación el haz alcanza el segundo colimador de canal, alojado en otra caja metálica. El segundo colimador de canal se puede trasladar también perpendicularmente al haz (traslación Z_1) para cambiar de canal. Además, se puede girar respecto a un eje vertical (eje 1) y un eje horizontal (gonio 1), que permiten optimizar el ángulo de entrada del haz en el canal y seleccionar la línea $K\alpha_1$. Ambos colimadores se pueden trasladar conjuntamente mediante un conjunto de operaciones definidas por el usuario denominadas macro. Dos macros permiten utilizar los canales de alta resolución (modo de alta resolución) con ocho reflexiones totales sobre las paredes de los canales, o los canales de baja resolución (modo de baja resolución) con cuatro reflexiones totales. En la caja del segundo colimador de canal, en la salida del haz hacia la muestra, hay un hueco rectangular por donde se introduce el portarrendijas. El tamaño de la rendija se ajusta al de la muestra o al de la región de esta que se desea estudiar.

4.3.3 PORTAMUESTRAS

El portamuestras está formado por una pieza de aluminio que se apoya verticalmente sobre un soporte móvil. La muestra se coloca sobre un plástico adhesivo recambiable que no deja restos de pegamento. El portamuestras se acopla al soporte mediante un imán y unas guías de enclavamiento. El soporte permite un giro respecto a un eje horizontal (gonio 2), que permite optimizar la alineación entre la muestra y el haz incidente, y se traslada perpendicularmente al haz (traslación Z_2) para ajustar la posición de la superficie de la muestra respecto al haz y asegurar que este incida en el eje de giro de la muestra (eje 2D, eje 2). El soporte, junto a los motores de giro horizontal y traslación, se montan sobre el goniómetro de giro de la muestra (eje 2D, eje 2), que permite cambiar el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra (ángulo θ del experimento).

4.3.4 DETECTOR

El D^3 utiliza un detector de centelleo con un margen dinámico de 6 décadas y un ruido de fondo de detección de 0,15c.p.s.[Bowen, 1994]. Va montado sobre una barra atornillada al anillo de giro del goniómetro del detector (eje DETD, eje detector), que corresponde al ángulo 2θ durante la medida. La caja que aloja el detector tiene en su parte delantera un orificio rectangular por donde se introduce el portarrendijas. El tamaño de la rendija se ajusta a la sección del haz que llega desde la muestra para reducir el ruido de la medida.

4.3.5 GONIÓMETROS DE ALTA RESOLUCIÓN

Todo el conjunto anterior excepto el tubo de rayos X se monta sobre una caja en cuyo interior se encuentran los goniómetros de alta resolución. Estos goniómetros son del tipo *direct drive* y dan su nombre al difractómetro ($D^3=Direct Drive Diffractometer$). Permiten un margen de giro completo (360°) con resoluciones muy elevadas (0,055 segundos de arco) y gran repetitividad (2 segundos de arco).

4.3.6 BASE

La caja del difractómetro se monta sobre una base metálica que se apoya con unas patas ajustables en altura sobre la encimera de la cabina. El tubo de rayos X y su soporte se sujeta directamente a la encimera. La caja se puede girar respecto a la base (eje base) con un eje coincidente con el del segundo colimador de canal (eje 1). Esto permite realizar experimentos de doble cristal clásicos utilizando un único cristal de referencia.

4.4 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

En este apartado se describen las pautas que permiten escoger los parámetros fundamentales de un experimento. Se repasan las reflexiones más convenientes en función de la orientación nominal del sustrato, se analiza la influencia en la medida de la desorientación del sustrato respecto a su valor nominal, y se hacen algunos comentarios respecto a la selección de las rendijas adecuadas para cada experimento. En todos los casos se considera que el material del sustrato es arseniuro de galio por ser el utilizado en el capítulo 5, donde se presentan los resultados de la tesis.

4.4.1 REFLEXIONES POSIBLES

El uso de reflexiones distintas, simétricas y asimétricas, en un experimento es de importancia vital para poder estudiar las distintas componentes del vector de deformación. En una estructura totalmente pseudomórfica el vector de deformación es unidireccional y se dirige paralelamente al vector de orientación nominal del sustrato. En este caso una reflexión simétrica, tal como la 004 en un sustrato (001) o la 333 en un sustrato (111), es suficiente para estudiar completamente el material. Pero, aun en este supuesto, es necesario realizar al menos una reflexión asimétrica para confirmar experimentalmente la coherencia de la estructura. Si el material no es perfectamente coherente, sino que presenta cierta relajación en el plano de la interfase con el sustrato, o sus planos cristalinos presentan cualquier tipo de desorientación respecto a los del sustrato, entonces es necesario realizar varias reflexiones asimétricas para poder determinar con exactitud el vector de deformación del material.

La mejor forma de observar las reflexiones posibles para una orientación concreta del sustrato es mediante la proyección estereográfica del cristal para dicha orientación. Para facilitar la presentación del apartado, comentaremos por separado las proyecciones estereográficas de las orientaciones (001) y (111)B.

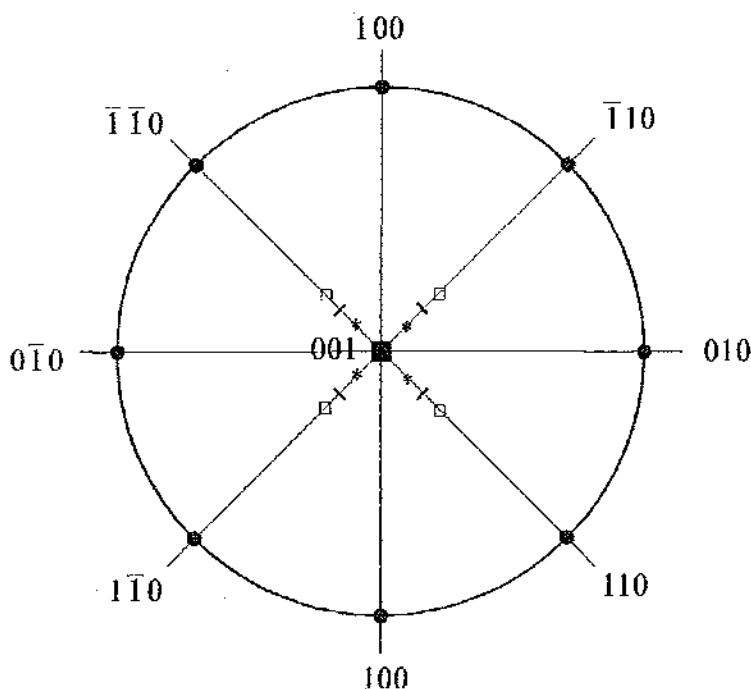


Figura 4.9. Proyección estereográfica según la orientación (001). Se representa la proyección de los planos [112] (□), [113] (|) y [115] (*).

4.4.1.1 ORIENTACIÓN (001)

La figura 4.9 muestra la proyección estereográfica según la orientación (001), indicando los planos cristalográficos más significativos. Lo primero que se pone de manifiesto es que el eje [001] es un eje de simetría cuádruple. Los planos de clivado son los (110) y (1-10). Normalmente, los sustratos de GaAs comerciales se cortan perpendicularmente al eje [001] desviado uno o dos grados hacia el eje [110]. Se han indicado los planos cristalinos correspondientes a las reflexiones asimétricas más utilizadas (115, 224 y 113). Debido a la simetría cuádruple del eje [001] es posible obtener las dos reflexiones asimétricas (incidencia y salida rasantes) para un mismo conjunto de planos de reflexión sin necesidad de rotar la muestra azimutalmente respecto al eje [001]. Respecto a la definición del ángulo de desviación efectivo β , definiremos el origen del ángulo de azimut ψ en la dirección definida por [010], aumentando su valor en sentido antihorario. Por lo tanto, siguiendo las posiciones en las que hay reflexiones asimétricas, el ángulo de desorientación efectivo β tomará los valores $\beta = \pm\alpha \cos 45 = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}\alpha$ sucesivamente según aumenta el valor del azimut ψ .

4.4.1.2 ORIENTACIÓN (111)B

La figura 4.10 muestra la proyección estereográfica según la dirección (111)B. Se observa fácilmente que el eje [-1-1-1] tiene simetría triple. Los planos de clivado son los (10-1). Los sustratos de GaAs orientados según [-1-1-1] se cortan desviados algunos grados hacia la dirección [2-1-1]. La reflexión asimétrica más utilizada es la 224, que utiliza los planos (-1-1-2). A diferencia de la orientación [001], no es posible obtener la incidencia y la salida rasantes para una misma posición azimutal, sino que es necesario saltar 60° entre las reflexiones asimétricas. El azimut toma su origen en la dirección [2-1-1], incrementándose en sentido antihorario. Por consiguiente, en las posiciones en las que se producen las reflexiones 224 el ángulo de desorientación efectivo toma los valores $\beta = \pm\alpha$ y $\beta = \pm\alpha \cos 60 = \pm \frac{1}{2}\alpha$

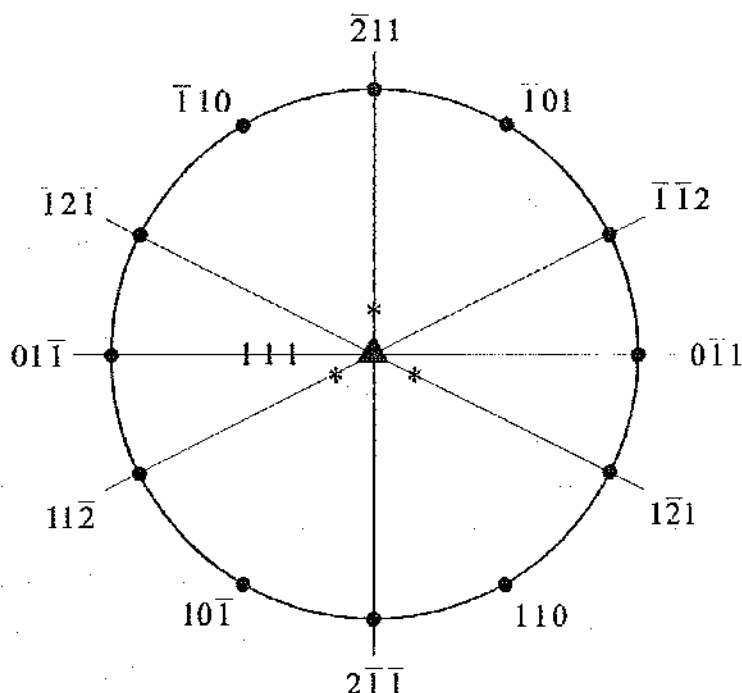


Figura 4.10. Proyección estereográfica según la orientación (111)B. Los asteriscos (*) representan las proyecciones de los planos [112].

4.4.2 SELECCIÓN DE LAS REFLEXIONES

Como se ha adelantado en el punto anterior, las reflexiones más utilizadas en sustratos (001) son las 004 , $115\pm$, $224\pm$ y $113\pm$, mientras que en sustratos (111) las más habituales son las 333 , 111 y $224\pm$. Las reflexiones asimétricas se escogen fundamentalmente en función del valor del factor de asimetría b , ya descrito en el apartado 3.5.5 del capítulo 3, pero que se escribe aquí de nuevo por comodidad:

$$b = -\frac{\sin(\theta_R - \Phi)}{\sin(\theta_B + \Phi)} \quad (4.1)$$

donde θ_B es el ángulo de Bragg de la reflexión y Φ es el ángulo neto que forman los planos de reflexión con la superficie, dado por

$$\Phi = \varphi + \Delta\varphi - \beta \quad (4.2)$$

donde φ , $\Delta\varphi$ y β se definieron en el apartado 3.5.5.

De las ecuaciones (4.1) y (4.2) se deduce que el valor del ángulo de desorientación efectivo β influye en el valor del factor de asimetría b . Cuando β toma valores positivos, la reflexión toma un carácter de salida rasante, independientemente de que ésta fuera simétrica,

incidencia rasante o salida rasante. Por el contrario, si β toma valores negativos, la reflexión adquiere un carácter de incidencia rasante.

Tabla 4.1. Valores del ángulo φ y del factor de asimetría b para distintas reflexiones sobre sustratos de GaAs con orientación (001) y (111). Continuando con la notación empleada, el signo + denota incidencia rasante y el signo - denota salida rasante.

Orientación	Reflexión	θ_b	φ	b^+	b^-
(001)	004	33,0259	0	-1	-1
(001)	115	45,0707	15,7932	-0,5590	-1,7889
(001)	224	41,8757	35,2644	-0,1181	-8,4677
(001)	113	26,8660	25,2394	-0,0360	-27,8007
(111)	333	45,0725	0	-1	-1
(111)	111	13,6506	0	-1	-1
(111)	224	41,8757	19,4712	-0,4343	-2,3024

La tabla 4.1 recoge los valores del ángulo φ y del factor de asimetría para distintas reflexiones. Una reflexión es más asimétrica cuanto más se aleja su factor de asimetría del valor -1. De acuerdo con este criterio las reflexiones 115 sobre (001) y 224 sobre (111) serían poco asimétricas, mientras que las reflexiones 224 y 113 sobre (001) son muy asimétricas, especialmente la 113. En general, en incidencia rasante los perfiles de difracción se extienden sobre un margen angular más amplio que en el caso simétrico, mientras que en salida rasante el perfil parece comprimirse. Por ello, una reflexión muy asimétrica como la 224 sobre (001) se extiende mucho en incidencia rasante, permitiendo observar con precisión algunos detalles difíciles de observar en una reflexión simétrica. Sin embargo, en incidencia rasante la reflexión 224, o la 113, se comprime tanto que puede llegar a ser difícil distinguir unos picos de otros y el ensanchamiento instrumental es más notorio.

En la selección de la reflexión adecuada se debe tener en cuenta que la zona iluminada sobre la muestra depende sensiblemente del factor de asimetría, como se describe en el apartado B.3.3 del apéndice B. Una incidencia rasante irradia una superficie de la muestra mucho mayor que la misma reflexión en salida rasante. Esto debe tenerse muy en cuenta si se pretende minimizar el efecto de la falta de homogeneidad lateral de la muestra, o si se quiere analizar una zona muy concreta de esta.

4.4.3 IMPORTANCIA DEL ÁNGULO DE DESORIENTACIÓN EFECTIVO

La expresión (4.1) en el apartado anterior puso de manifiesto que el ángulo de desorientación efectivo β altera el valor del factor de asimetría b . El valor de β produce un ensanchamiento o estrechamiento angular del perfil de difracción. Esta dependencia queda clara al analizar la siguiente expresión

$$\Delta\omega = \frac{2.12r_e\lambda^2|F_H'|}{\pi V \sin 2\theta} \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

que se vio en el apartado 2.4 y que determina la anchura angular $\Delta\omega$ de un pico de difracción cualquiera. En el caso simétrico, el factor de asimetría vale $b = -1$. El cociente entre el margen angular $\Delta\omega_\beta$ de una reflexión simétrica con un ángulo β no nulo y el margen $\Delta\omega_0$ de una reflexión simétrica con $\beta = 0^\circ$ vale

$$\frac{\Delta\omega_\beta}{\Delta\omega_0} = \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

Análogamente, el cociente en el caso asimétrico vale

$$\frac{\Delta\omega_\beta^\pm}{\Delta\omega_0^\pm} = \left(\frac{|b_0^\pm|}{|b_\beta^\pm|} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

En el capítulo de resultados se observará la influencia del ángulo β sobre el margen angular de los perfiles experimentales.

4.4.4 SELECCIÓN DE LAS RENDIJAS

Las rendijas permiten controlar la sección de los haces incidente y difractado. En este apartado se resumen los criterios de selección de las rendijas, que se desarrollan con más énfasis en el apéndice B.

La figura 4.11.a muestra el juego de rendijas del detector del difractómetro D³. Sus dimensiones se listan en la tabla 4.2. Al disminuir la sección de la rendija del detector, es menor la radiación que alcanza este y la relación señal/ruido disminuye por motivos estadísticos. Simultáneamente, disminuye la radiación de fondo que llega al detector, por lo que es necesario alcanzar un compromiso que suele ser dictado por la experiencia o por las características de la muestra concreta que se está estudiando.

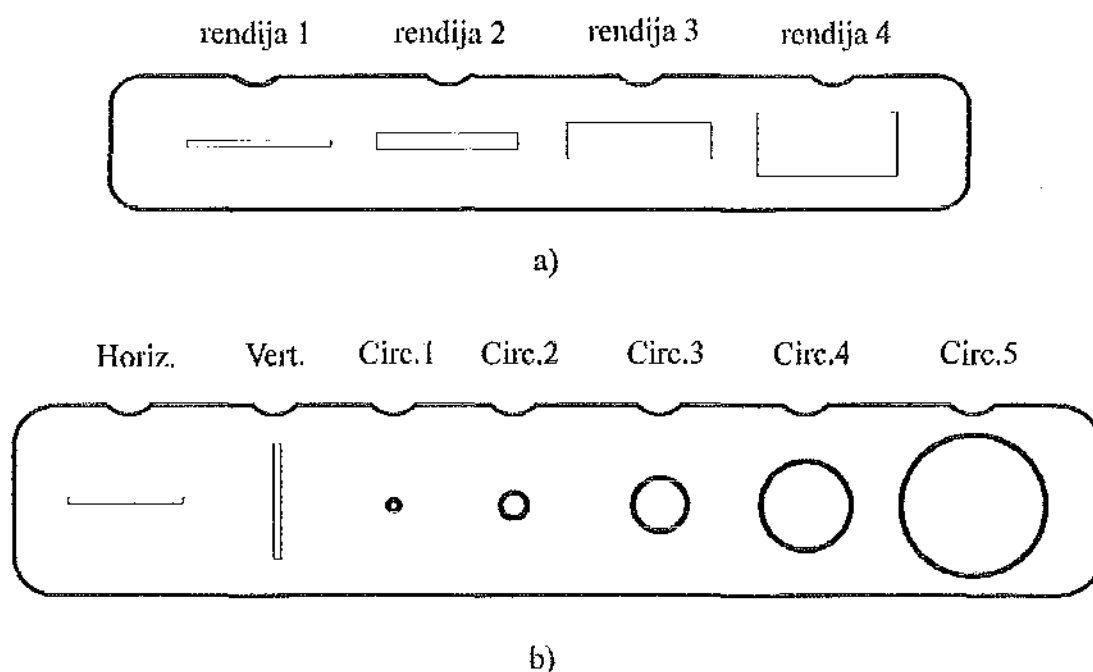


Figura 4.11. Juego de rendijas del difractor D³. (a) Rendijas del detector. (b) Rendijas tras la óptica primaria.

Tabla 4.2. Dimensiones de las rendijas del difractor D³.

Situación	Denominación	Anchura (mm)	Altura (mm)	Diámetro (mm)
detector	det_1	0,55	25	-
detector	det_2	1,09	25	-
detector	det_3	2	25	-
detector	det_4	5	25	-
óptica 1ª	opt_hor	20	1,09	-
óptica 1ª	opt_ver	1,09	10	-
óptica 1ª	opt_C1	-	-	1
óptica 1ª	opt_C2	-	-	2
óptica 1ª	opt_C3	-	-	5
óptica 1ª	opt_C4	-	-	10
óptica 1ª	opt_C5	-	-	20

La geometría de la reflexión impone también ciertos criterios importantes. En reflexiones simétricas se pueden utilizar una rendija estrecha sin temor a perder la relación $\theta/2\theta$ adecuada entre las posiciones de la muestra y el detector. Sin embargo, en reflexiones asimétricas es necesario ser más cauto, puesto que la relación $\theta/2\theta$ no se satisface

exactamente y es fácil perder parte del perfil de difracción si la rendija utilizada es demasiado estrecha. De nuevo, la experiencia y el tanteo son las claves para decidir la configuración experimental adecuada.

En el difractómetro D³ a la salida del haz del acondicionador se sitúa un juego de rendijas que fija el área iluminada en la muestra. Dicho juego de rendijas se muestra en la figura 4.11.b. Las dimensiones de las rendijas se detallan en la tabla 4.2.

Al utilizar una rendija más estrecha, se reduce la intensidad del haz incidente en la muestra. Esto empeora la relación señal/ruido de la medida, pero es necesario si se quiere ajustar el tamaño del haz al de la muestra. Si se sospecha que la muestra no es perfectamente homogénea, es importante utilizar un haz estrecho para impedir el emborronamiento de la medida por la superposición de la intensidad difractada por distintas zonas y poder distinguir algunos detalles estrechos del difractograma, a pesar de la reducción en intensidad que acarrea el uso de una rendija estrecha.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS EPITAXIALES DE COMPUESTOS III-V

5.1 INTRODUCCIÓN

En los capítulos precedentes se han revisado distintas descripciones teóricas del fenómeno de difracción de los rayos X en un cristal y se han presentado las técnicas experimentales que permiten obtener un difractograma de rayos X. Este capítulo pretende ser el resultado de los temas descritos en el resto de la tesis, y proporciona la confirmación experimental de los resultados teóricos obtenidos mediante el modelo de cálculo de difractogramas presentado en el capítulo 3. Aquí se muestra, por tanto, el estudio y caracterización de varios conjuntos de estructuras epitaxiales a las que se ha tenido acceso como resultado de la colaboración con otros grupos de investigación. Todas ellas tienen en común el sustrato de arseniuro de galio (GaAs) y que contienen estructuras de pozo cuántico múltiple (MQW) con pozos de arseniuro de galio e indio ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) y barreras de GaAs. Se inicia el capítulo con una breve descripción de los perfiles de difracción característicos de un pozo cuántico múltiple y qué información se puede extraer a partir de un perfil de difracción. A continuación se presenta la caracterización de distintas estructuras, agrupadas por características comunes cuando así ha sido posible. En algunas se incluyen también los resultados de otras técnicas de caracterización, realizadas por otros investigadores, que se

detallarán en su momento. A lo largo del capítulo se destacan los aspectos novedosos que el presente trabajo aporta o aquellos que queden abiertos a posteriores investigaciones.

5.2 INTERPRETACIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE ESTRUCTURAS EPITAXIALES PERIÓDICAS

Estamos interesados en el estudio de estructuras epitaxiales periódicas, en las que un conjunto de capas delgadas, denominado periodo de la estructura, se repite sucesivamente un número N de veces. Dichas estructuras producen unos perfiles de difracción peculiares, caracterizados por la presencia de armónicos o satélites equiespaciados, cuyo significado veremos más adelante. Es frecuente que la estructura periódica sea, desde el punto de vista del dispositivo, un conjunto de N pozos cuánticos separados entre sí por sus correspondientes barreras de potencial. Las barreras se consiguen empleando distintos materiales para el pozo y la barrera, aprovechando el salto de potencial que aparece a ambos lados de una heterounión semiconductora. En nuestro caso se utiliza GaAs como material de barrera e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como material del pozo cuántico. Estas estructuras periódicas se denominan pozo cuántico múltiple (MQW, del inglés *Multiple Quantum Well*) cuando no hay superposición entre las funciones de onda de los pozos contiguos, mientras que se denominan superredes cuando sí tiene lugar tal superposición.

En el caso más simple cada periodo del MQW constará de dos capas, una correspondiente al pozo, de anchura L_w , y otra que forma la barrera, de anchura L_b . La anchura total del periodo es $L_T = L_w + L_b$. La fracción atómica de indio en el pozo se designará mediante x_w .

El espectro de difracción de un MQW o una superred presenta un aspecto complicado, como se ilustra con la figura 5.1 (página 84). El pico del sustrato se diferencia fácilmente por ser muy intenso y el más estrecho. Aparece luego una estructura formada por unos picos principales y una serie de oscilaciones de menor intensidad. Las oscilaciones principales se denominan armónicos o, más comúnmente, picos satélites y se numeran ascendente o descendientemente a partir del satélite de orden 0, cuyo significado veremos en breve. En los siguientes puntos se describe qué información se obtiene del difractograma de una estructura de MQW.

5.2.1 COMPOSICIÓN PROMEDIO DEL PERIODO

La posición del conjunto de satélites respecto al pico del sustrato depende de la relación entre la composición del sustrato (GaAs) y el contenido de indio promedio $\langle x \rangle$ del periodo del MQW. El contenido de indio promedio se calcula según

$$\langle x \rangle = \frac{x_w L_w}{L_w + L_b} \quad (5.1)$$

La separación entre el pico del sustrato y el armónico de orden 0 determina el contenido de In promedio $\langle x \rangle$. Esta separación angular coincide con la que habría entre el sustrato y una única capa de composición uniforme igual a la composición promedio del periodo del MQW [Tapfer, 1986]. Esto se demuestra en la figura 5.2 (página 85) con un ejemplo.

Esta propiedad de los difractogramas de MQWs permite, por una parte, determinar con gran precisión el valor de $\langle x \rangle$ y, por otra parte, predecir cuál es el satélite de orden 0 del difractograma, primer problema al que se enfrenta quien quiera interpretar cualquier medida de este tipo de estructuras. Es falso que el satélite de orden 0 sea siempre el más intenso, como comúnmente se cree. La figura 5.2 (página 85) es un claro ejemplo de esto.

5.2.2 ESPESOR DEL PERIODO

La separación angular T entre los satélites principales del difractograma depende del espesor total L_T del periodo del MQW. Análogamente a la composición, esta separación angular coincide con la de una capa delgada de espesor igual al periodo del MQW [Tapfer, 1986]. Un ejemplo de este comportamiento se muestra en la figura 5.3 (página 86). En el apartado 2.4 del capítulo 2 se vio la expresión que permite calcular el espesor L_T a partir de T .

5.2.3 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE PERIODOS

El número de periodos se determina fácilmente a partir del perfil de difracción siempre que este sea suficientemente nítido. Si el MQW consta de N periodos, entre cada par de satélites principales situados a la izquierda del sustrato deben aparecer $N-2$ oscilaciones secundarias de menor intensidad. Por lo tanto, para poder conocer N basta con contar entre los satélites. Un ejemplo de esta propiedad se muestra en la figura 5.4 (página 87), donde aparecen los difractogramas de una misma estructura MQW con distinto número de periodos.

En cualquier caso, el patrón de oscilaciones de un difractograma puede ser muy difícil de interpretar, y puede ocurrir que el número de oscilaciones entre dos satélites no siga la regla

aquí descrita. En este caso la mejor alternativa consiste en calcular el difractograma teórico de la estructura nominal y compararlo con la medida. Esta misma recomendación es útil cuando no se tiene una idea clara a priori del aspecto que el difractograma de una determinada muestra puede presentar. La simulación del perfil a partir de los parámetros nominales de la estructura da una indicación del margen angular que comprenderá la medida y de la presencia de oscilaciones de baja y/o alta intensidad que condicionen la selección de las condiciones instrumentales.

5.2.4 RELACIÓN DE ESPESORES ENTRE EL POZO Y LA BARRERA

Aunque la DRXAR permite conocer el espesor L_T del periodo con gran precisión, no es posible obtener los espesores del pozo o de la barrera por separado. Sin embargo, la relación de espesores L_w/L_b fija el aspecto de la envolvente que modula las intensidades de los satélites principales y secundarios. Analizando esta envolvente, mediante un método de ensayo y error y bastante experiencia es posible estimar una cierta relación de espesores, aunque nunca con la precisión obtenible con el espesor del periodo [Speriosu, 1984]. En este sentido, la DRXAR debe complementarse con otras técnicas que aporten información sobre la anchura del pozo. Generalmente estas son técnicas de tipo óptico u electroóptico, como la fotoluminiscencia o la fotocorriente [Sánchez-Rojas, Sanz-Hervás, 1995] [Sánchez-Rojas, 1994], basadas en las transiciones que tienen lugar entre los niveles de energía debidos a la propia estructura del MQW. También se pueden utilizar técnicas microscópicas, como la microscopía de transmisión de electrones (TEM). Esta técnica proporciona una estimación buena de los tamaños del pozo y la barrera, pero no siempre se obtiene un contraste suficiente entre los materiales de la barrera y el pozo que permita determinar con exactitud el límite entre una y otro.

La figura 5.5 (página 88) muestra unos ejemplos de MQWs con el mismo espesor de periodo L_T , composición promedio $\langle x \rangle$ y número de periodos N , pero distinta relación L_w/L_b . Aunque los difractogramas teóricos anuncian una dependencia clara, no se puede asegurar que una envolvente concreta corresponda a una única relación L_w/L_b . Varios problemas como la dispersión espectral del haz, o la falta de homogeneidad de la muestra pueden alterar sensiblemente la envolvente, principalmente en la cercanía del pico del sustrato, e impedir una conclusión definitiva. Se debe tener en cuenta, además, que es habitual la segregación de In desde el material del pozo hacia el de la barrera. Este efecto ha sido investigado mediante DRXAR para otros compuestos [Amiotti, 1995], [Speriosu, 1984], observándose su influencia en el aspecto del difractograma, y se debe

tener en cuenta al analizar cualquier muestra. La obtención de un perfil determinado de segregación de In no es descartable pero puede ser muy complicada, dados los grados de libertad posibles.

5.2.5 FLUCTUACIONES ENTRE LOS PERIODOS DEL MQW

Durante el tiempo que ocupa el crecimiento de una estructura epitaxial no siempre es posible mantener las mismas condiciones en la cámara de depósito. Esto hace que tenga lugar una dispersión respecto a los valores nominales de crecimiento y, en estructuras periódicas como un MQW o una superred, que pueda haber diferencias entre los espesores o contenidos de indio de los distintos periodos [Speriosu, 1984] [Tapfer, 1986]. La forma de la fluctuación puede ser cualquiera, pero se traduce siempre en la pérdida de periodicidad de la estructura. Consecuentemente, el difractograma de una estructura con fluctuaciones en alguno o varios de sus parámetros presentará satélites más anchos y menos intensos, y las oscilaciones secundarias serán menos intensas o difícilmente distinguibles entre sí y del ruido de fondo de la medida.

Desde el punto de vista de la simulación, las fluctuaciones entre periodos se incorporan atribuyendo valores de espesor y/o composición a cada periodo del MQW ligeramente distintos del nominal. Estas desviaciones se consiguen aplicando el método de Montecarlo siguiendo una distribución de probabilidad cualquiera, generalmente uniforme o gaussiana [Speriosu, 1984]. Si hay evidencias de una tendencia concreta, se puede utilizar una ley determinista como un aumento progresivo del espesor de periodo en periodo [Bartels, 1986], o una disminución del contenido de indio, por citar dos ejemplos.

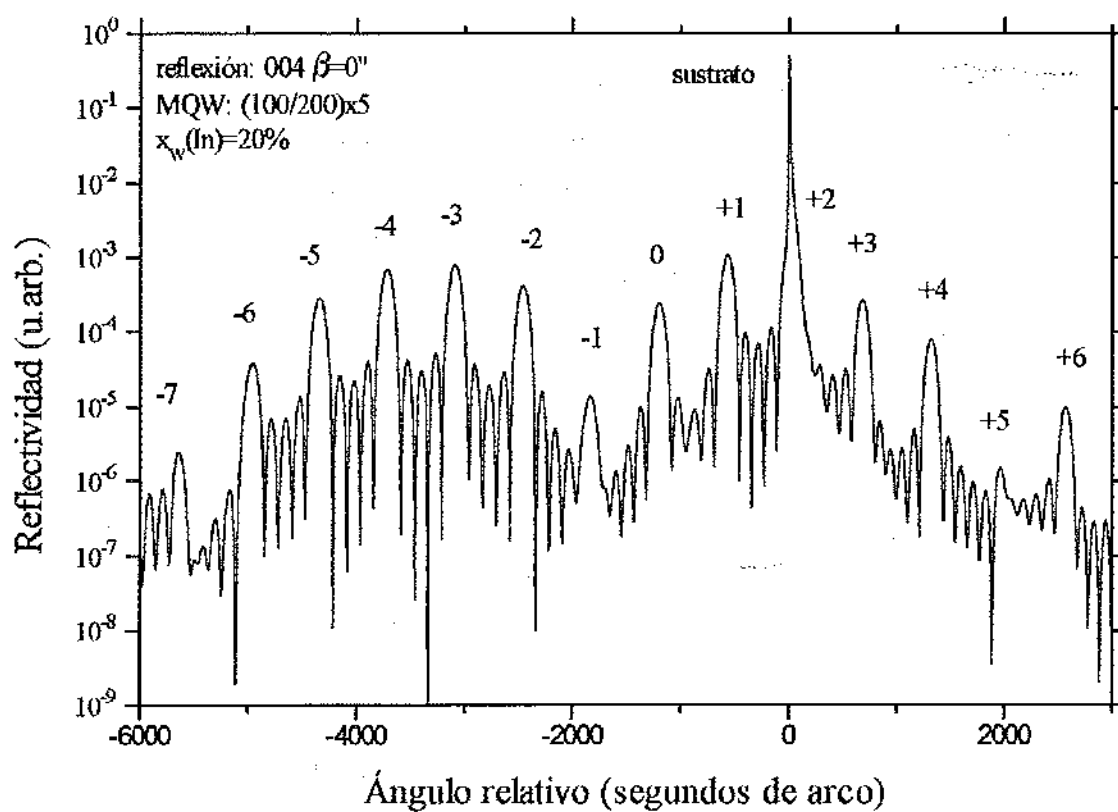


Figura 5.1. Ejemplo de perfil de difracción de una superred ($L_w = 100\text{\AA}$, $L_b = 200\text{\AA}$, $x_w = 20\%$, $N = 5$). La posición del pico del sustrato y del satélite +2 coincide, produciéndose el ensanchamiento asimétrico del pico del sustrato.

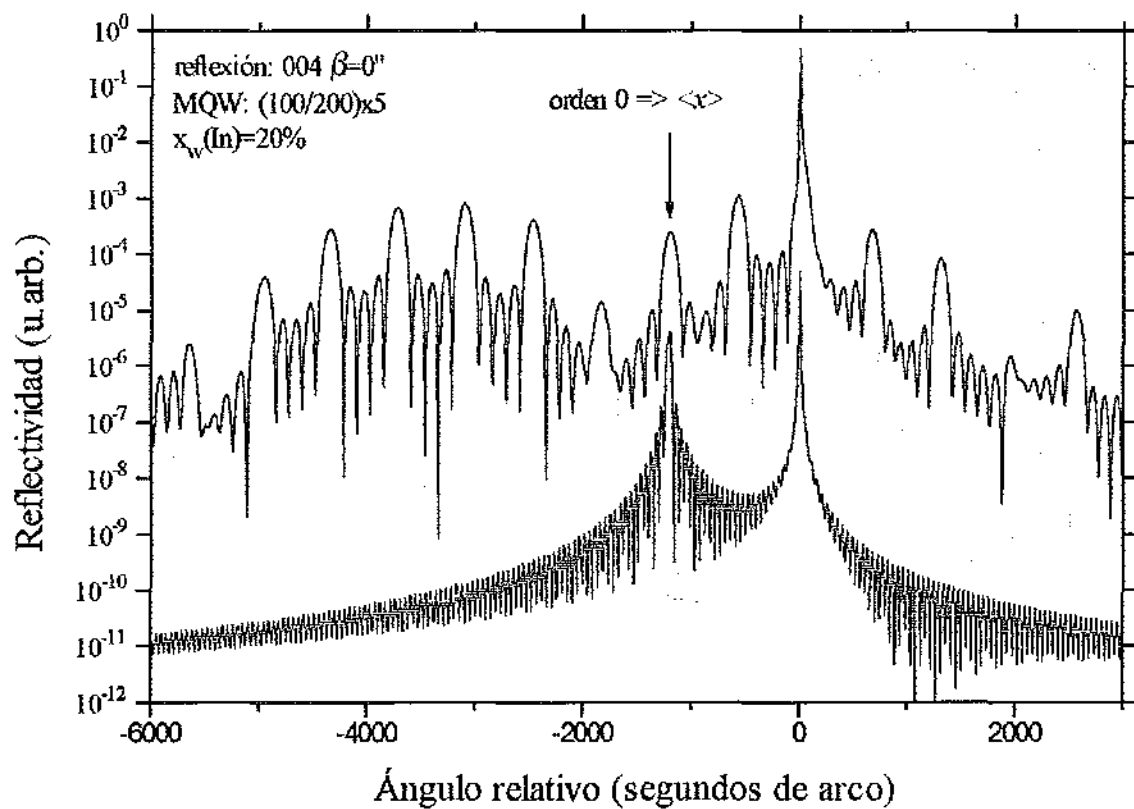


Figura 5.2. Comparación entre el difractograma de un MQW y una capa uniforme con el mismo contenido promedio de indio ($\langle x \rangle = 6,67\%$), poniendo de manifiesto la situación del satélite de orden 0. El espesor de la capa se fijó arbitrariamente en $t = 5000 \text{ \AA}$.

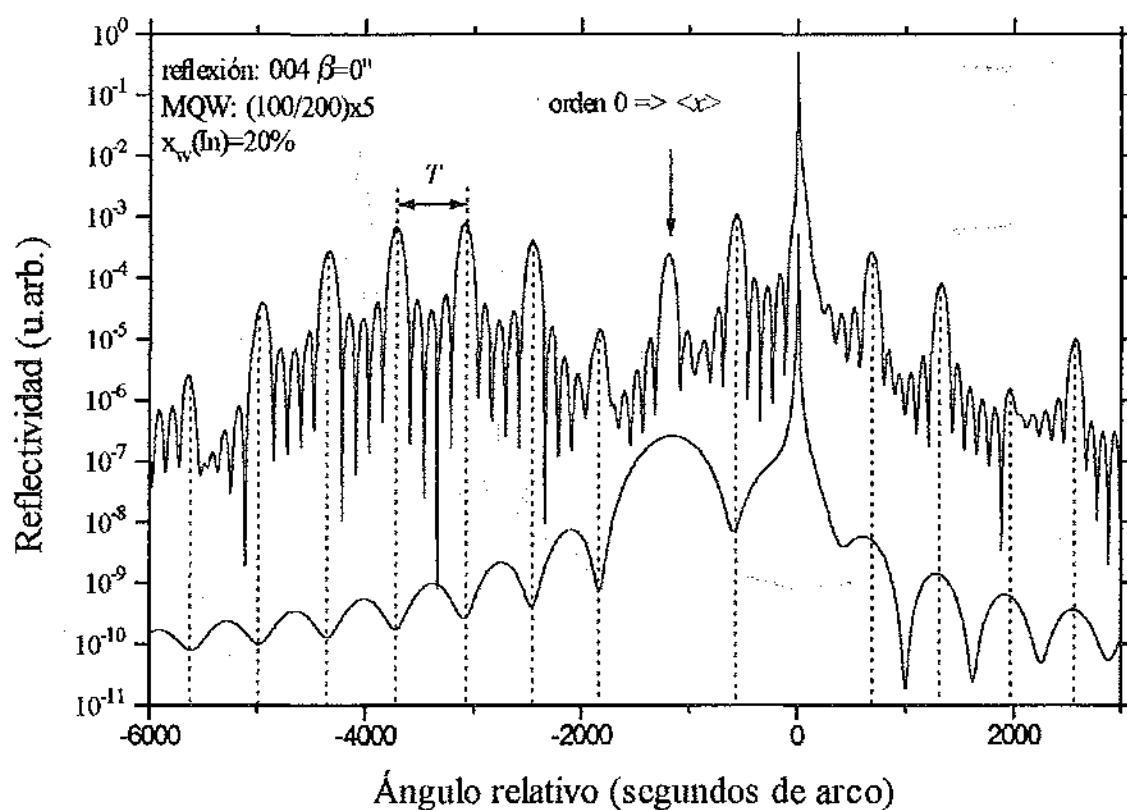


Figura 5.3. Comparación entre la separación angular de los satélites de un MQW y las oscilaciones pendellösung de una capa delgada de espesor igual al periodo del MQW. En este caso la separación T' entre los satélites se debe al espesor del periodo $L_T = 300\text{\AA}$.

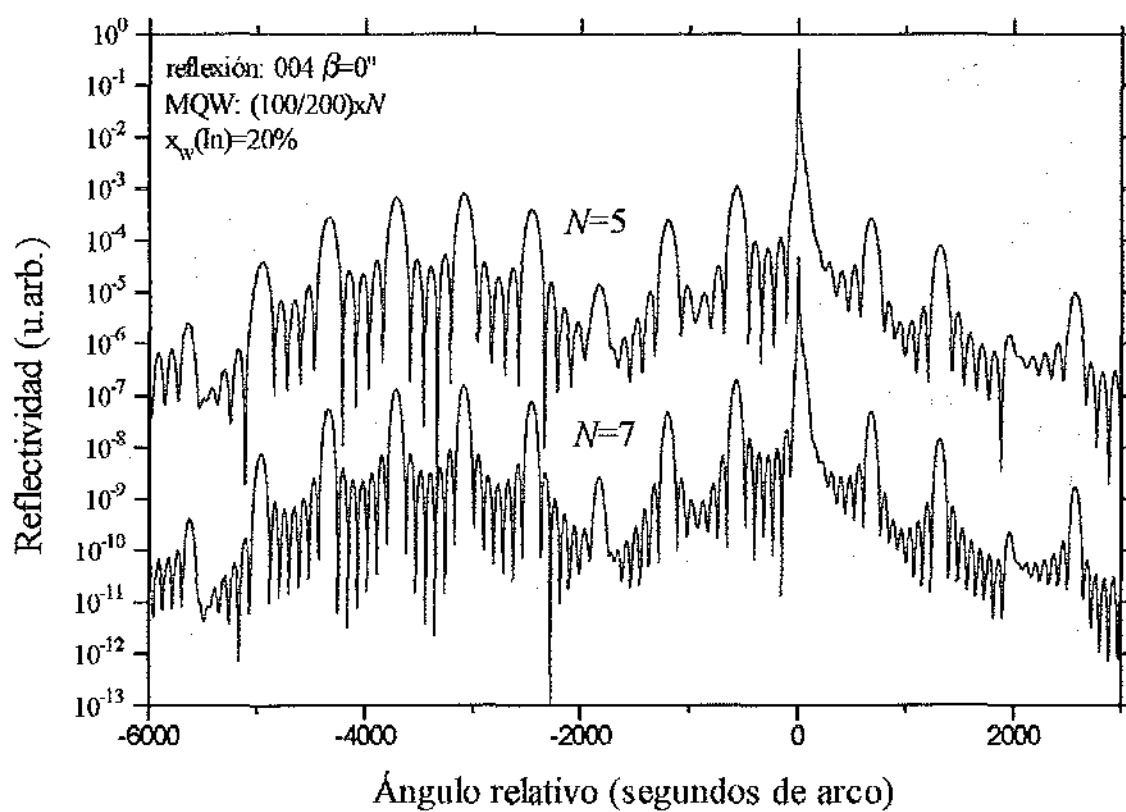


Figura 5.4. Difractogramas de dos MQWs con distinto número N de periodos, para poner de manifiesto la presencia de $N-2$ oscilaciones secundarias entre cada par de satélites principales.

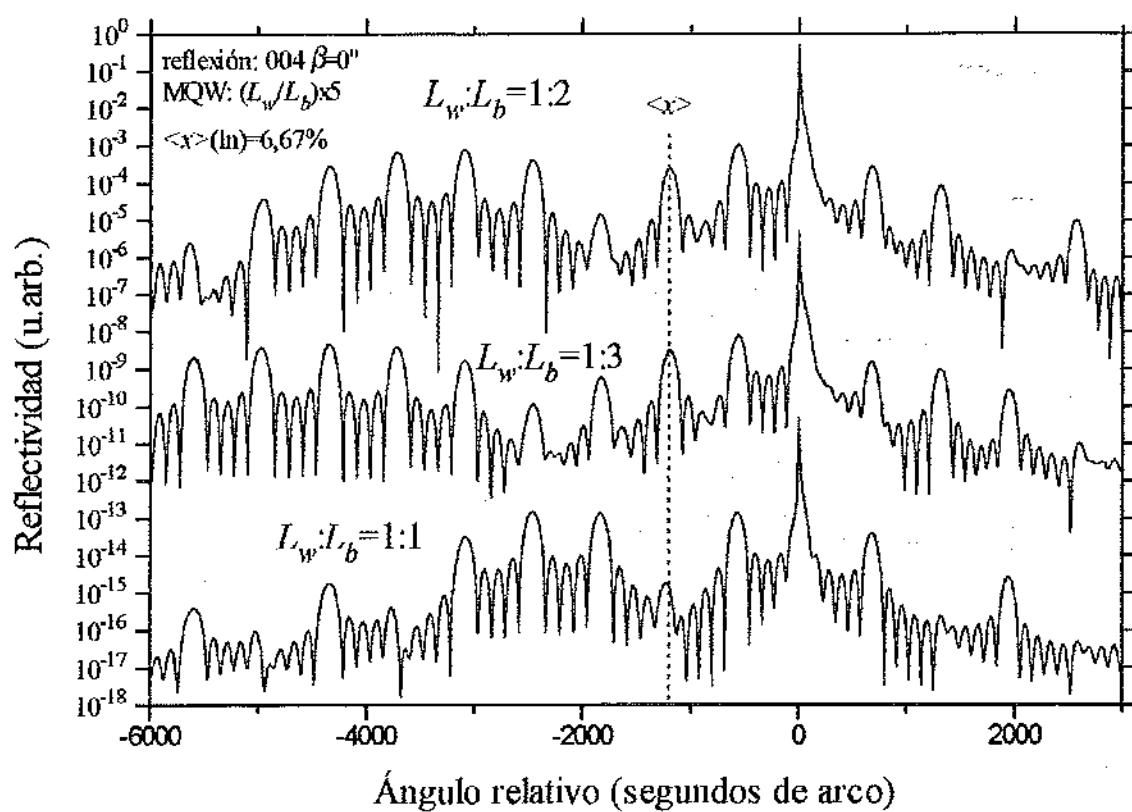


Figura 5.5. Comparación entre los difractogramas de un MQW con diferentes relaciones de espesor entre el pozo y la barrera. En los tres ejemplos $L_i=300\text{\AA}$, $\langle x \rangle=6,67\%$ y $N=5$.

5.3 SERIE DE TRES Y SIETE PERIODOS

Para iniciar la presentación de resultados experimentales, se ha escogido una serie de muestras con un número pequeño de periodos. Esta serie incluye cinco muestras diseñadas por José Luis Sánchez-Rojas y Ana Sacedón y crecidas por Ana Sacedón del Dpto. de Ingeniería Electrónica de la E.T.S.I.T de Madrid.

5.3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras consisten en estructuras de pozo cuántico múltiple (MQW) situadas en la zona intrínseca de un diodo p-i-n. Las muestras IE398R y IE398B constan de tres periodos iguales sobre sustratos de GaAs (001) y GaAs (111)B respectivamente. Las muestras IE397R y IE397B son semejantes a las anteriores salvo que las anchuras de los tres pozos cuánticos son distintas entre sí. La muestra IE332 consta de siete periodos iguales sobre un sustrato de GaAs (111)B. El diseño de las muestras iba dirigido al estudio de las propiedades electroópticas de estructuras piezoeléctricas de MQW sobre sustratos de GaAs (111)B. En concreto se pretendía estudiar el efecto de la acumulación de carga sobre las transiciones ópticas en los pozos del MQW. La descripción de su diseño, su fabricación, y la caracterización con diversas técnicas están contenidas en las tesis doctorales de Jose Luis Sánchez-Rojas [Sánchez-Rojas, 1994] y Ana Sacedón [Sacedón, 1995].

Las muestras se crecieron mediante epitaxia por haces moleculares (MBE). La temperatura del sustrato durante el crecimiento se estableció en 500°C. La relación de flujos entre las especies de los grupos V y III se fijó en torno a 3. La velocidad estimada de crecimiento fue de 0,4µm/h.. Los valores nominales de diseño se listan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Parámetros de diseño de las muestras IE398R, IE398B, IE397R, IE397B e IE332. En todos los casos el material de la barrera es GaAs. La capa n de GaAs crecida directamente sobre el sustrato se considera incluida en este. En el espesor del *cap* se incluye tanto el GaAs sin dopar de la zona i del diodo p-i-n como la región superior tipo p.

Muestra	Sustrato	Desorientación (°)	L_w (Å)	x_w (%)	L_b (Å)	N	L_{cap} (Å)
IE398R	GaAs (001)	0	100	14	200	3	4200
IE398B	GaAs (111)B	1 hacia [2-1-1]	100	14	200	3	4200
IE397R	GaAs (001)	0	80/100/120	14	200	3	5500
IE397B	GaAs (111)B	1 hacia [2-1-1]	80/100/120	14	200	3	5500
IE332	GaAs (111)B	1 hacia [2-1-1]	90	15	180	7	4815

Las muestras IE398R e IE398B, por un lado, y las IE397R e IE397B, por otro, se crecieron simultáneamente. Aunque los parámetros óptimos de crecimiento no son siempre idénticos para orientaciones (001) y (111)B, sí se esperaba una gran similitud entre las muestras depositadas simultáneamente si se tienen en cuenta las condiciones de crecimiento utilizadas [Sacedón, 1995].

5.3.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR

5.3.2.1 MUESTRAS IE398R E IE398B

Comenzamos presentando los resultados de la pareja IE398 con un MQW de tres periodos iguales. Los difractogramas de estas muestras se han medido en el modo de baja resolución. La sección del haz incidente se fijó en $5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ y en el detector se utilizó la rendija de 1,1 mm para las reflexiones simétricas, la de 5 mm para la incidencia rasante y no se colocó ninguna rendija en salida rasante. Estas mismas condiciones se utilizaron también con las muestras IE397 e IE332. Se han medido difractogramas en distintas posiciones azimutales para estudiar posibles desorientaciones o la relajación del material. Dentro de cada figura se indican el ángulo de desorientación efectivo β y otros parámetros característicos de la muestra utilizados en la simulación. Los difractogramas experimentales se han ajustado con los perfiles teóricos por el método de ensayo y error.

La figura 5.6 (página 98) presenta la reflexión simétrica 004 de la muestra IE398R. Se observa un ajuste muy satisfactorio entre el resultado experimental y el teórico. Los valores de espesor y contenido de indio que han proporcionado el mejor ajuste se listan en la tabla 5.2. La calidad cristalina de la muestra es buena, como se pone de manifiesto al observar la presencia de oscilaciones de periodo corto en torno al pico del sustrato, debidas a la capa de

GaAs que cubre el MQW, capa que por simplicidad denominaremos *cap* a lo largo del capítulo.

La figura 5.7 (página 99) muestra un difractograma de detalle en torno al pico del sustrato. El perfil experimental muestra claramente las oscilaciones debidas al *cap*. Su espesor se ha podido determinar con gran precisión ajustando el periodo de las oscilaciones pendellösung, como se observa en la figura.

Tabla 5.2. Resultados de la caracterización mediante DRXAR en las muestras IE398R e IE398B.

Muestra		L_T (Å)	$\langle \chi \rangle$ (%)	L_{cap} (Å)	$L_w:L_b$
IE398R	Nominal	300	4,67	4200	1:2
	DRXAR	292±3	4,52±0,05	3990±10	≈1:2
IE398B	Nominal	300	4,67	4200	1:2
	DRXAR	292±3	4,57±0,05	3990±10	≈1:2

La presencia clara de oscilaciones debidas al *cap* de GaAs y al MQW indican que la densidad de dislocaciones es baja y el material no está relajado. Para confirmar esta suposición, se han medido las reflexiones asimétricas 115±. Las figuras 5.8 (página 100) y 5.9 (página 101) muestran los resultados de estas medidas.

En ambos casos se observa un buen ajuste entre las medidas y las simulaciones, confirmando la coherencia del material epitaxial respecto al sustrato.

La muestra IE398B se ha caracterizado de igual forma. En este caso el sustrato está desorientado 1° hacia la orientación [2-1-1], por lo que el ángulo efectivo de desorientación β depende del azimut ψ . Esto debe tenerse en cuenta al realizar la medida, y está incorporado en el modelo de cálculo de difractogramas, como se explicó en el apartado 3.5.5 del capítulo 3.

La figura 5.10 (página 102) muestra la reflexión 333, con los satélites del MQW a la izquierda del pico del sustrato y las oscilaciones pendellösung del *cap* superpuestas, lo que indica que la calidad cristalina es buena. La figura 5.11 (página 103) muestra un detalle de la reflexión 333 en torno al pico del sustrato.

Se observan nítidamente las oscilaciones debidas al *cap* de GaAs, lo cual permite calcular su espesor con gran precisión. Los valores que proporcionan el mejor ajuste se listan en la tabla 5.2.

La figura 5.12 (página 104) muestra la reflexión simétrica 111. El uso de esta reflexión es interesante porque confirma los resultados de la 333 y a menudo permite observar más satélites, facilitando la estimación del cociente L_w/L_b . En la figura se observa una excelente coincidencia entre la medida y el perfil teórico.

Se han medido también las reflexiones asimétricas $224\pm$, que se muestran en las figuras 5.13 (página 105) y 5.14 (página 106). Ambas figuras demuestran que el material no ha sufrido relajación alguna.

Atendiendo a la tabla 5.2 se observa que el espesor del periodo y el contenido promedio de In son muy semejantes en ambas muestras. Esto indica que las condiciones de crecimiento son igualmente favorables para ambos tipos de sustrato. Si recordamos que este resultado era el esperado, esta coincidencia constituye una buena prueba de la validez del modelo de simulación para ambas orientaciones del sustrato. Se debe recordar aquí que hasta la fecha no se había desarrollado ningún programa de cálculo de difractogramas capaz de obtener reflexiones asimétricas sobre orientaciones de sustrato distintas a la (001). Por lo tanto, esta coincidencia apunta al buen funcionamiento del modelo desarrollado en esta tesis. Respecto a los valores nominales, la tendencia es hacia espesores menores que los nominales y contenidos de indio inferiores. En cualquier caso las discrepancias son pequeñas y están dentro de las tolerancias propias del crecimiento por MBE.

5.3.2.2 MUESTRAS IE397R E IE397B

Pasemos ahora a mostrar los resultados de las muestras IE397. Estas se diferencian de las IE398 en que las longitudes de los pozos son distintas entre sí, como se indica en la tabla 5.1. Como consecuencia de las distintas energías de cada pozo, estas muestras presentan tres transiciones ópticas distintas en sus espectros de fotoluminiscencia, lo que permite estudiar el comportamiento de cada pozo por separado [Sánchez-Rojas, 1994].

La figura 5.15 (página 107) muestra la reflexión 004 de la muestra IE397R. Si se compara este perfil con el de la figura 5.6 (página 98), con los tres periodos iguales, se observa una clara asimetría en los satélites de menor orden cercanos al pico del sustrato debida a la irregularidad de la estructura. No es posible asegurar una única relación de espesores entre los 3 pozos cuánticos que proporcione el mejor ajuste posible de la curva experimental. Por ello, se ha establecido a priori que la relación de espesores entre los distintos pozos es igual que la nominal, y se ha supuesto una disminución de espesores semejante a la de las muestras IE398 respecto a su nominal. Por otra parte, se ha supuesto que el contenido de In

es el mismo en todos los pozos. A partir de estas suposiciones se han ajustado los espesores y el contenido de In en el pozo hasta obtener una buena coincidencia con las medidas. De esta forma se ha llegado a los valores de la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores nominales y deducidos de las medidas de rayos X en las muestras IE397. $\langle L_T \rangle$ denota el espesor promedio del periodo, calculado a partir de los espesores de pozo y barrera utilizados en los cálculos teóricos. Como es habitual estos valores se indican en cada figura.

Muestra		$\langle L_T \rangle$ (Å)	$\langle x \rangle$ (%)	L_{cap} (Å)	$L_w:L_b$
IE397R	Nominal	300	4,67	5500	1:2
	DRXAR	295±3	4,52±0,05	5475±25	≈1:2
IE397B	Nominal	300	4,67	5500	1:2
	DRXAR	295±3	4,57±0,05	5450±25	≈1:2

La bondad de los valores se confirma gracias a las siguientes figuras. La figura 5.16 (página 108) muestra un detalle de las oscilaciones del cap de GaAs en la proximidad del pico del sustrato. Al igual que en las muestras anteriores, esta medida permite calcular el espesor del *cap* con gran precisión.

La ausencia de relajación en la muestra se confirma mediante las reflexiones asimétricas. La figura 5.17 (página 109) muestra la reflexión 115+ en incidencia rasante y la figura 5.18 (página 110) la reflexión 115- en salida rasante. La coincidencia entre los experimentos y la teoría es buena. El uso de dos reflexiones asimétricas, en incidencia y salida rasante, proporciona una redundancia necesaria para confirmar los resultados de DRXAR y comprobar el correcto funcionamiento del modelo de cálculo en cualquier reflexión.

Presentaremos ahora el estudio de la muestra IE397B, crecida sobre un sustrato (111)B desorientado 1° hacia [2-1-1]. La figura 5.19 (página 111) muestra la reflexión simétrica 333, con asimetrías similares a las ya comentadas en la muestra IE397R en los satélites de menor orden, debidas a la falta de periodicidad del MQW.

La figura 5.20 (página 112) muestra el detalle de la región cercana al sustrato, con la presencia de oscilaciones nítidas debidas a la capa de GaAs sobre el MQW.

La reflexión simétrica 111 se presenta en la figura 5.21 (página 113), observándose un ajuste muy satisfactorio. El buen aspecto de la reflexión 111, con la presencia clara de los satélites del MQW y las oscilaciones pendellösung del *cap*, indica la homogeneidad lateral del material. Esto se puede afirmar porque el ángulo de Bragg de la reflexión 111 es

pequeño ($\theta_B = 13,6506^\circ$). Esto hace que el haz incida muy rasantemente e ilumine mucha más superficie de la muestra que la reflexión 333, por ejemplo, siempre que las rendijas utilizadas sean las mismas. Si el material no fuera homogéneo, los detalles finos del difractograma se emborronarían apreciablemente.

Las figuras 5.22 (página 114) y 5.23 (página 115) muestran las reflexiones asimétricas $224\pm$. Se observa un buen ajuste, indicativo del estado pseudomórfico de la estructura.

La reflexión 224^- en salida rasante es menos nítida que las simétricas o la incidencia rasante 224^+ . Esto se debe a que en salida rasante no se coloca ninguna rendija delante del detector y aumenta notablemente la radiación de fondo. La nitidez aumentaría situando una rendija en el detector, pero en este tipo de reflexión la relación de ángulos $\theta/2\theta$ no se cumple estrictamente y se puede perder fácilmente la posición del haz difractado según se aleja la medida de la posición del pico del sustrato.

5.3.2.3 MUESTRA IE332

Por último, vamos a presentar la caracterización de la muestra IE332. Análogamente a las anteriores, esta muestra consta de un MQW de siete periodos embutido en la zona intrínseca de un diodo p-i-n. Está crecida sobre un sustrato de GaAs (111)B desorientado 1° hacia $[2-1-1]$.

La figura 5.24 (página 116) muestra la reflexión 333 de esta muestra. En ella se distinguen claramente los satélites principales del MQW y se pueden contar los cinco satélites secundarios, indicando que el número total de periodos es siete. En el flanco izquierdo del pico del sustrato se observan algunas oscilaciones atribuibles al *cap* de GaAs que cubre el MQW.

En la figura 5.25 (página 117) se aprecia el detalle de la reflexión 333 en la proximidad del pico del sustrato. Se observa un ajuste bueno de la curva en general, pero los detalles no aparecen tan nítidos como en las muestras anteriores. En particular, las oscilaciones del *cap* en torno al pico del sustrato presentan menos contraste, y no ha sido posible determinar el espesor con la misma precisión que en las muestras IE398 e IE397. Esto señala una calidad cristalina ligeramente peor o una cierta falta de homogeneidad de la estructura que emborrona la medida.

La figura 5.26 (página 118) muestra la reflexión 111. Esta reflexión sirve como comprobación del buen ajuste de los cálculos, ya que tiene lugar con un ángulo de incidencia muy distinto del resto de las reflexiones. Además, a menudo permite observar mayor número de satélites con buen contraste respecto al ruido de fondo. Se observa en este caso un ajuste satisfactorio con el difractograma teórico.

Las reflexiones asimétricas indican que el material no está relajado, como se podía intuir del buen aspecto de las reflexiones 333 y 111. En la figura 5.27 (página 119) se presenta la incidencia rasante 224+. La correspondencia entre las posiciones de los picos de la medida y el perfil teórico es muy buena. Las oscilaciones secundarias del MQW se aprecian también claramente, indicando que la periodicidad de la estructura es buena y que las condiciones de crecimiento se han mantenido muy estables.

La figura 5.28 (página 120) muestra los resultados de la reflexión 224-. La correspondencia entre los satélites del MQW del experimento y la simulación no es tan buena como en la reflexión 224+. También se aprecia un empeoramiento respecto a las muestras anteriores. El número de periodos de la muestra IE332 es mayor, por lo que la curvatura de la muestra puede ser mayor y podría justificar las diferencias observadas.

La tabla 5.4 resume los datos de la caracterización de la muestra IE332.

Tabla 5.4. Resultados de DRXAR de la muestra IE332.

Muestra		L_T (Å)	$\langle\chi\rangle$ (%)	L_{cap} (Å)	L_w/L_b
IE332	Nominal	270	5	4815	1:2
	DRXAR	232±3	5,17±0,05	4100±25	≈1:2

5.3.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS

Como se ha comentado con anterioridad, las muestras IE397, IE398 e IE332 se diseñaron para estudiar la distribución de los campos eléctricos internos en diodos p-i-n piezoeléctricos de MQW [Sánchez-Rojas, 1994] [Sacedón, 1995]. Todas las muestras se han caracterizado detalladamente mediante distintas técnicas, entre ellas fotoluminiscencia (PL), fotoluminiscencia de excitación (PLE), fotocorriente, fotocapacidad y TEM.

Todas las muestras se han caracterizado mediante PL con diferentes tensiones. Los espectros de fotoluminiscencia indican una buena calidad en todas muestras. Los picos de PL tiene una anchura FWHM de entre 3 y 4 MeV en las muestras IE398R e IE397R, de

entre 4 y 5 MeV en las IE398B e IE397B y de 5 MeV en la muestra IE332. Las medidas de PL en la muestra 397R permite estimar un contenido de indio en el pozo del $13,2 \pm 0,5\%$, y las anchuras de los pozos según esta técnica son 80\AA , 100\AA y $120\text{\AA} \pm 5\text{\AA}$ respectivamente, muy próximos a los nominales. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante DRXAR dentro de los márgenes de error de ambas técnicas. En la muestra IE398R los resultados de DRXAR son consistentes con la energías de transición de los picos de PL.

En los espectros de PL de las muestras IE398B, IE397B e IE332 con orientación (111)B aparecen comportamientos novedosos debidos a la presencia del campo piezoeléctrico. Esto impide de momento una comparación directa con los resultados de DRXAR, pero apunta a una línea de trabajo futura [Sánchez-Rojas, Sanz-Hervás, 1995]. La DRXAR proporciona datos fiables sobre el espesor del periodo y el contenido promedio de indio que pueden servir como información de partida a otras técnicas experimentales y facilita el estudio de los fenómenos nuevos debidos al carácter piezoeléctrico de estas estructuras.

La muestra IE332 se ha estudiado mediante TEM de baja resolución. El corte transversal de la muestra permite estimar los espesores de las distintas capas. Se aprecia una cierta desviación de los espesores respecto a los nominales y entre los distintos periodos. El espesor de los pozos de InGaAs es de $L_w = 82 \pm 10\text{\AA}$ y el de las barreras es $L_b = 167 \pm 10\text{\AA}$. El espesor del periodo vale $L_T = 249 \pm 20\text{\AA}$, algo mayor que el valor obtenido mediante DRXAR. La causa probable de esto es la menor resolución de la técnica TEM comparada con la DRXAR. La muestra IE332 se ha estudiado también mediante el ajuste de las transiciones ópticas presentes en sus espectros de fotocorriente. Esto ha permitido determinar que el contenido de indio en el pozo es de $x_w = 15,5 \pm 0,5\%$, la anchura del pozo igual a $L_w = 83 \pm 5\text{\AA}$ y la anchura de la barrera vale $L_b = 162 \pm 5\text{\AA}$. El contenido promedio de indio que se deduce de esto es $\langle x \rangle = 5,25 \pm 0,2\%$, semejante al obtenido mediante DRXAR. El espesor del periodo es de nuevo algo menor que el obtenido de los resultados de rayos X, sin saber con certeza el motivo, aunque ambos se encuentran en el mismo margen de valores.

5.3.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La presencia clara de oscilaciones pendellösung debidas al *cap* de GaAs y la estructura nítida de satélites del MQW indican que la calidad cristalina es muy buena en todas las muestras. Esto se confirma con el estudio de PL, que muestra picos estrechos y bien resueltos.

Las condiciones de crecimiento se seleccionaron de forma que fueran adecuadas para las dos orientaciones de sustrato utilizadas, (001) y (111)B desorientado 1° hacia [2-1-1]. Por lo tanto, se esperaba que los espesores y el contenido de indio fuera muy parecidos en las muestras crecidas simultáneamente [Sacedón, 1995]. La caracterización mediante DRXAR ha proporcionado resultados de espesores y contenido de indio casi idénticos en las muestras crecidas en el mismo proceso, dentro del estrecho margen de error de la técnica. Los resultados son compatibles con los de otras técnicas de caracterización dentro de los márgenes de error de cada una. Todo ello permite extraer dos conclusiones fundamentales: en primer lugar, las condiciones de crecimiento son, en efecto, igualmente favorables en las dos orientaciones utilizadas, confirmando la hipótesis de partida. En segundo lugar, se ha obtenido la confirmación experimental de la validez del modelo de cálculo de difractogramas en sustratos (001) y (111). Por tanto, por primera vez se ha demostrado el cálculo de reflexiones asimétricas $224\pm$ sobre sustratos (111) [Sanz-Hervás, 1995C].

Lo dicho en el párrafo anterior indica que el modelo de elasticidad utilizado y su inclusión en el modelo de cálculo de DRXAR a través del parámetro de desviación y el factor de asimetría son adecuados y capaces de explicar los difractogramas experimentales. Durante la presentación de los experimentos de DRXAR se han utilizado medidas realizadas con distintas posiciones azimutales, que implicaban valores distintos del ángulo efectivo de desorientación β . Los resultados han sido coherentes entre sí a pesar de esto, indicando que el método empleado para compensar la desorientación del sustrato es correcto dentro del margen de error.

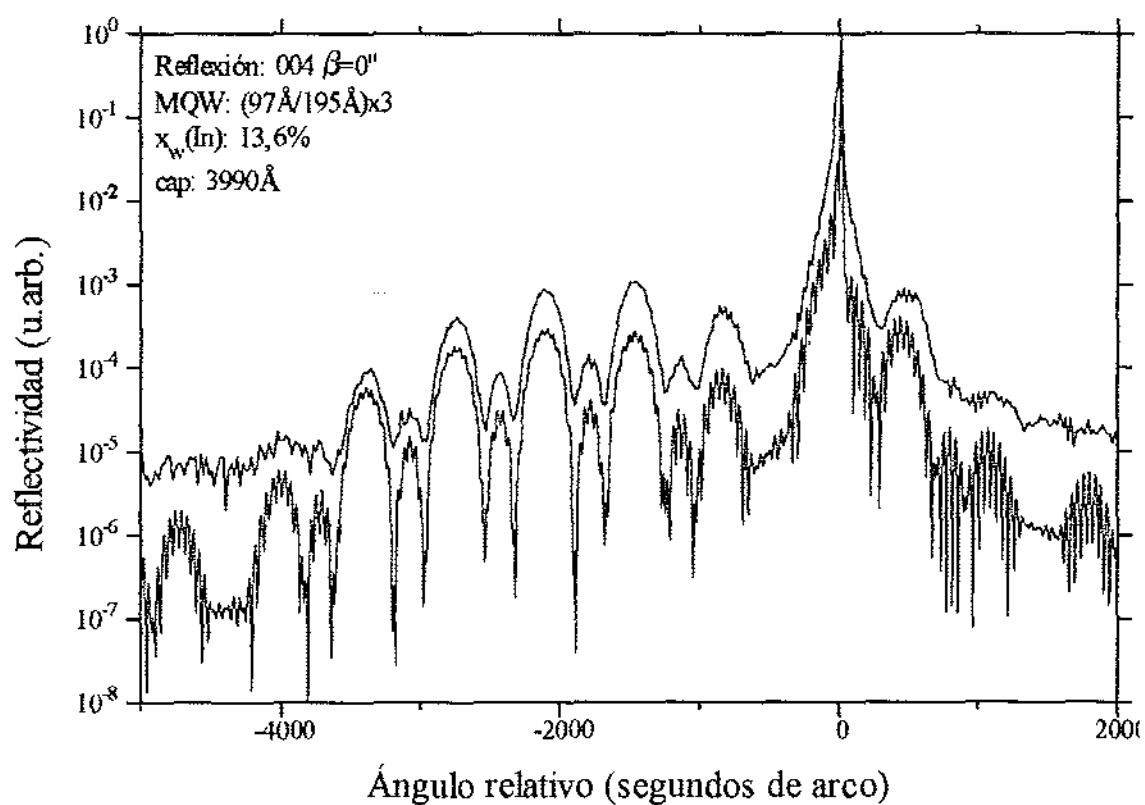


Figura 5.6. Reflexión 004 de la muestra IE398R.

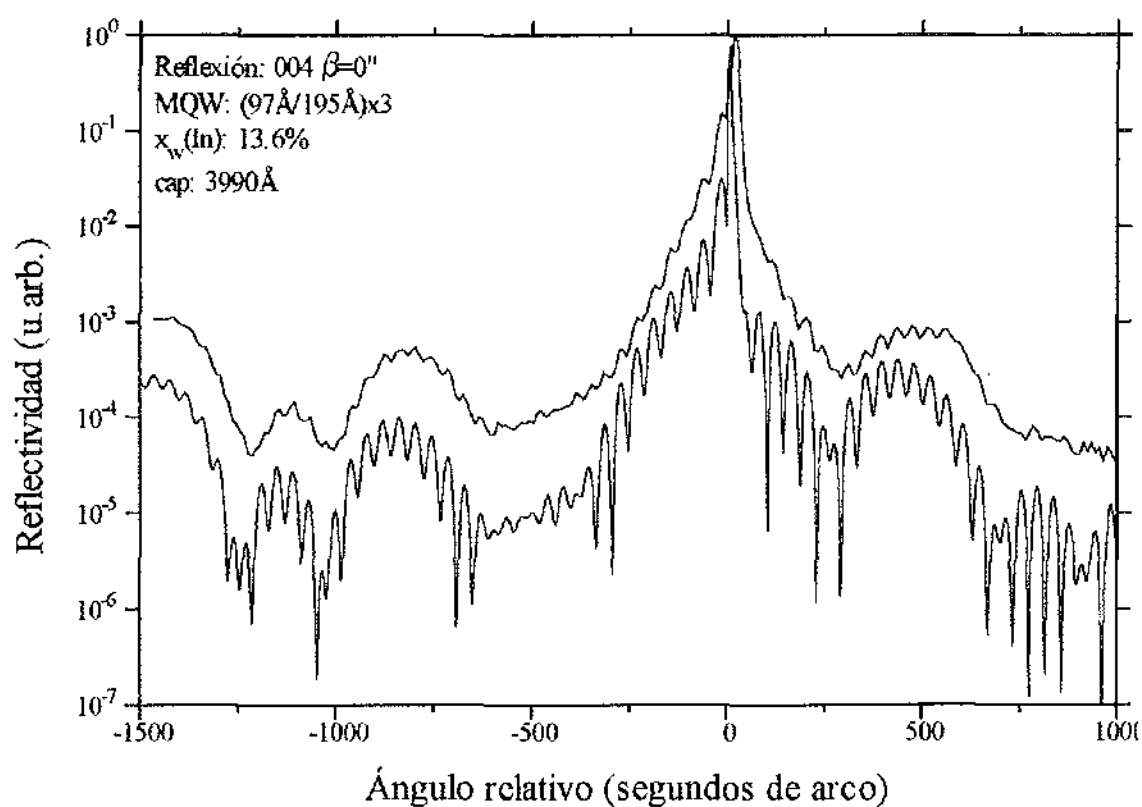


Figura 5.7. Difractograma de detalle de la muestra IE398R en torno a la reflexión 004 del sustrato.

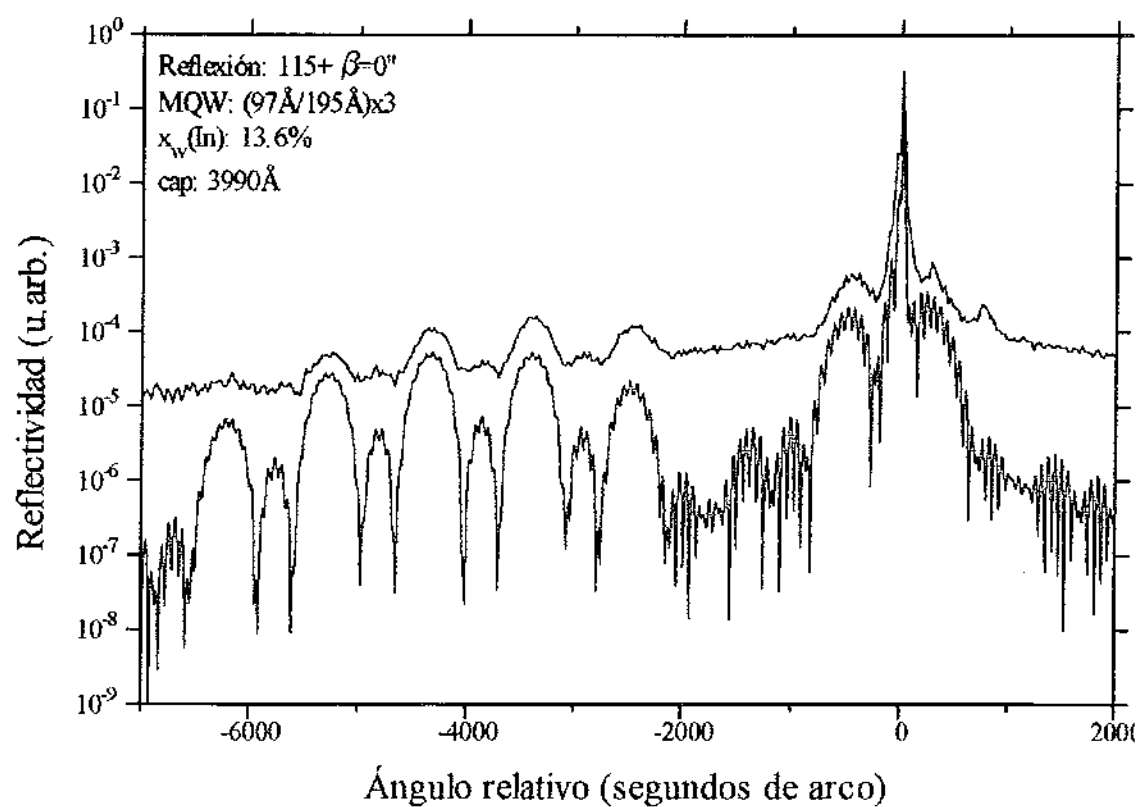


Figura 5.8. Reflexión 115+ de la muestra IE998R.

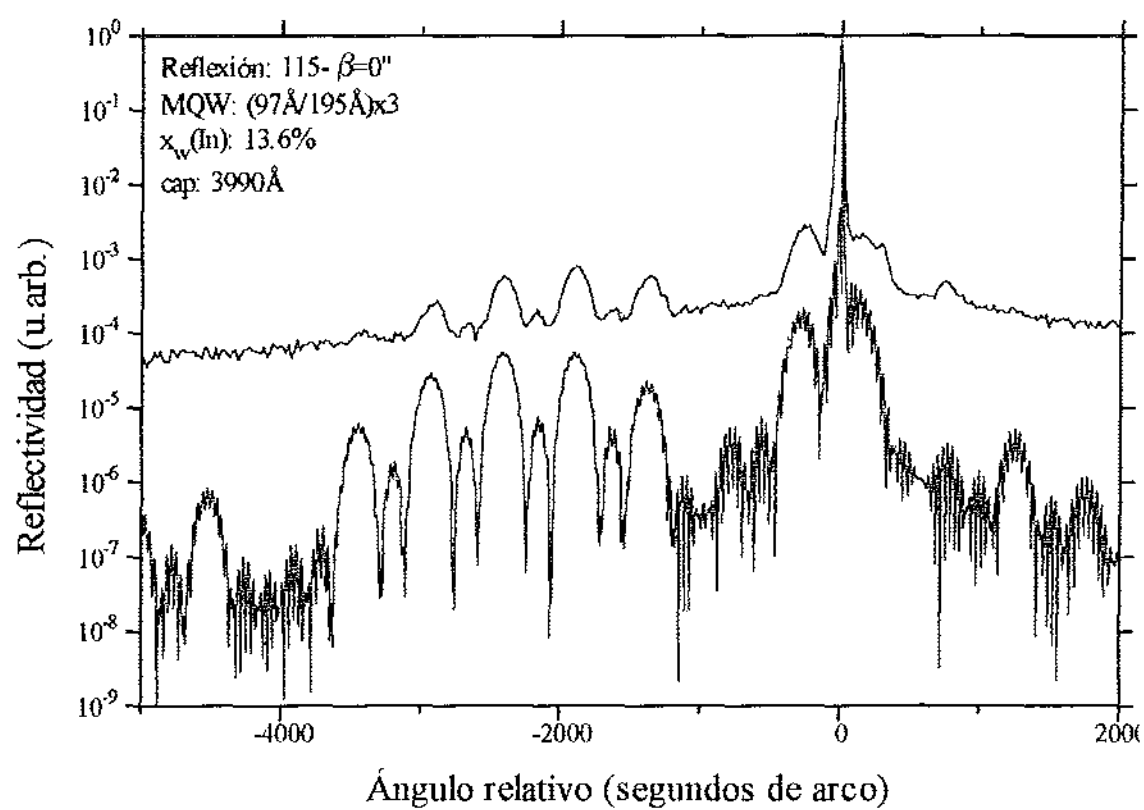


Figura 5.9. Reflexión 115- de la muestra IE398R.

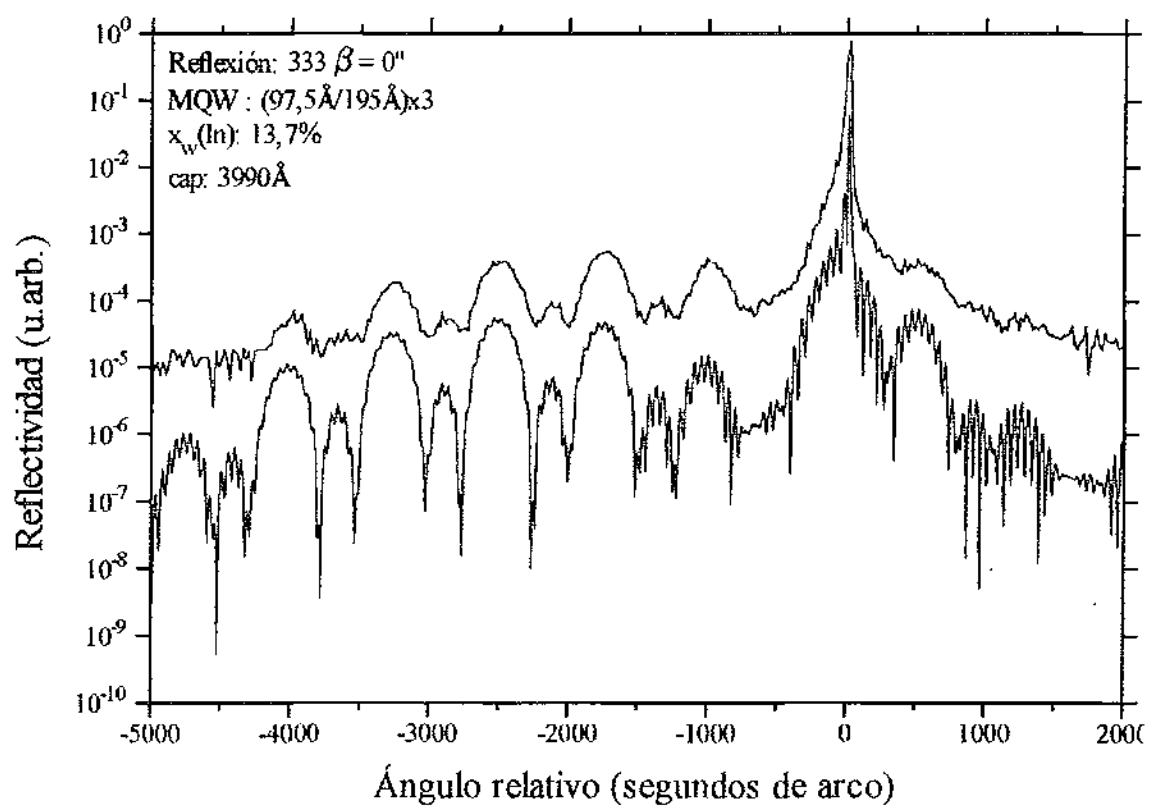


Figura 5.10. Reflexión 333 de la muestra IE398B.

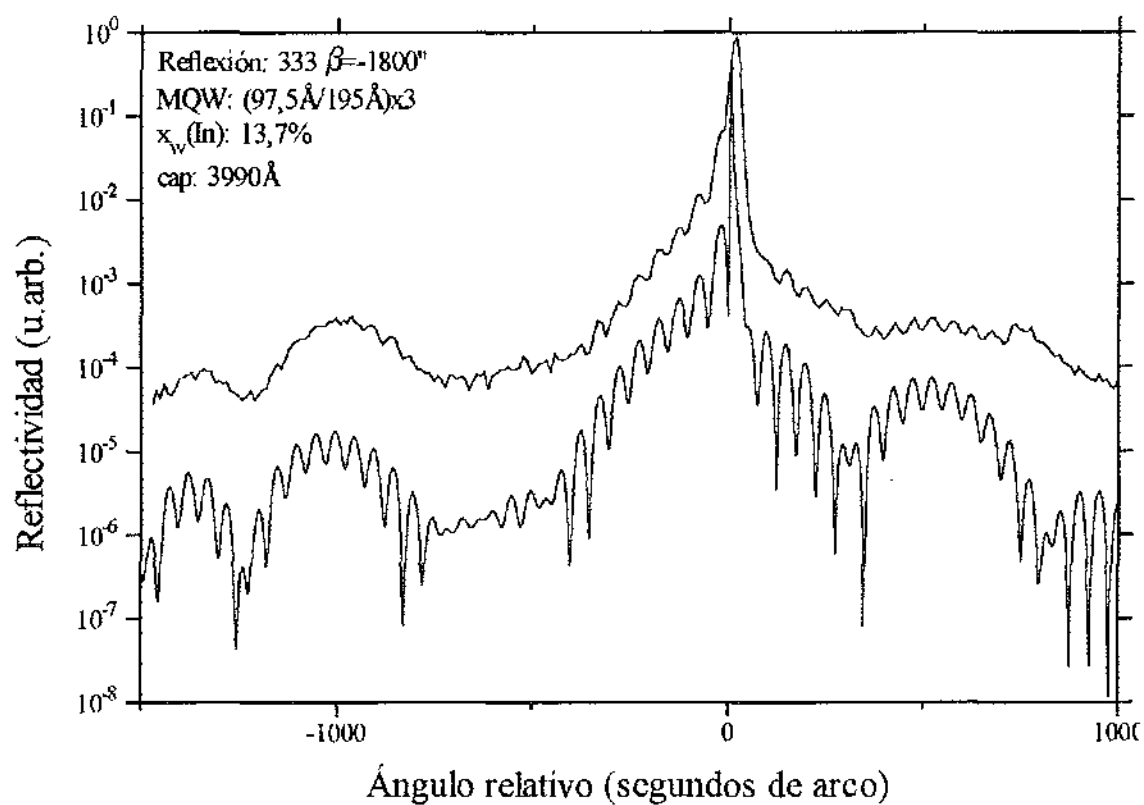


Figura 5.11. Detalle del pico del sustrato en torno a la reflexión 333.

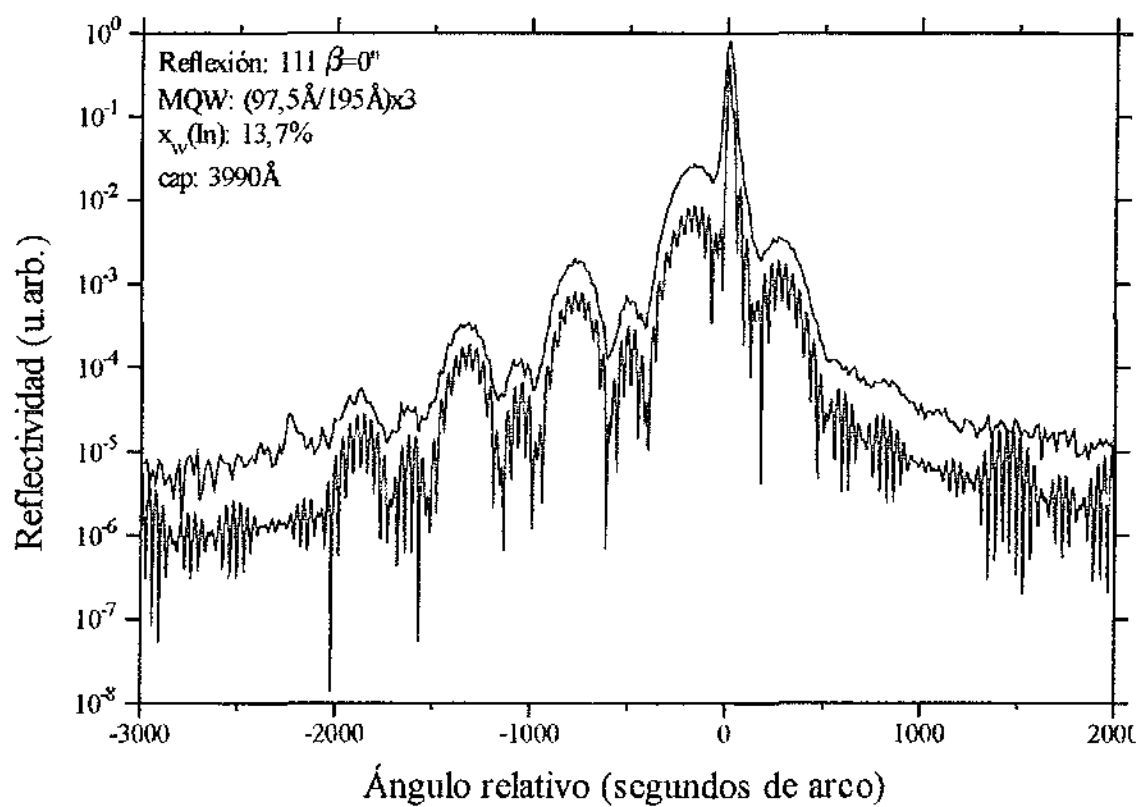


Figura 5.12. Reflexión 111 de la muestra IE398B.

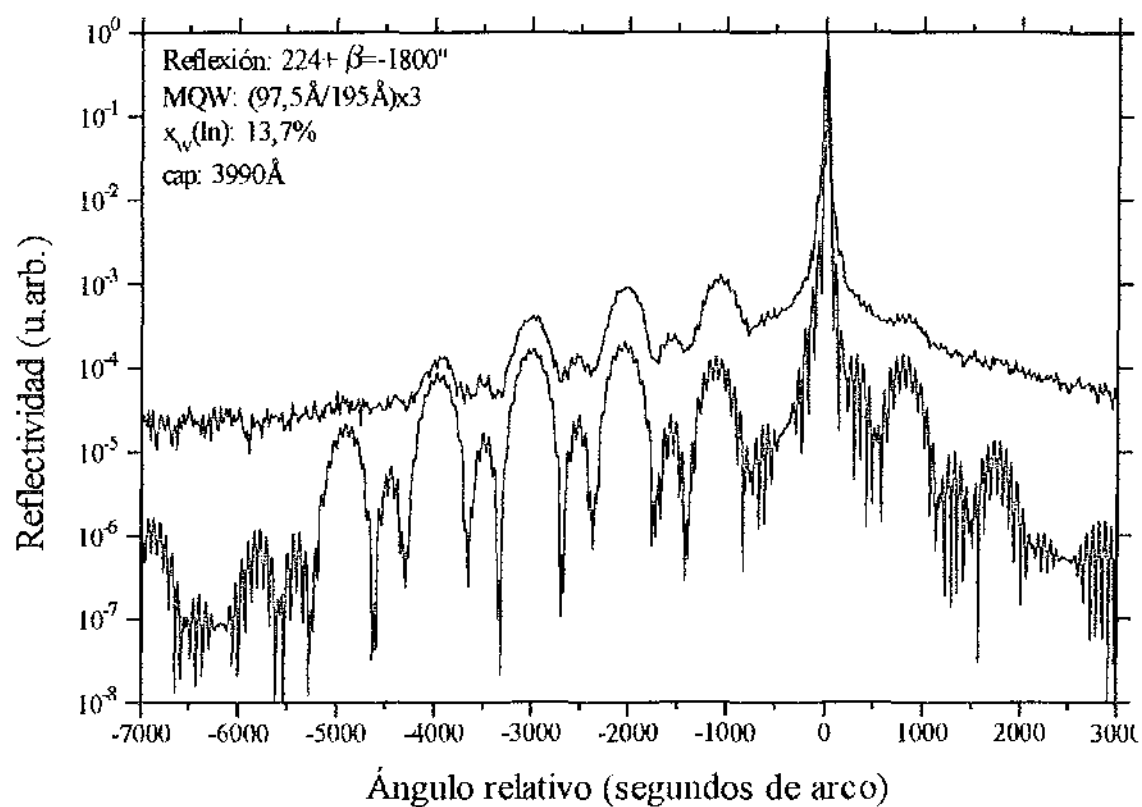


Figura 5.13. Reflexión 224+ de la muestra IE398B.

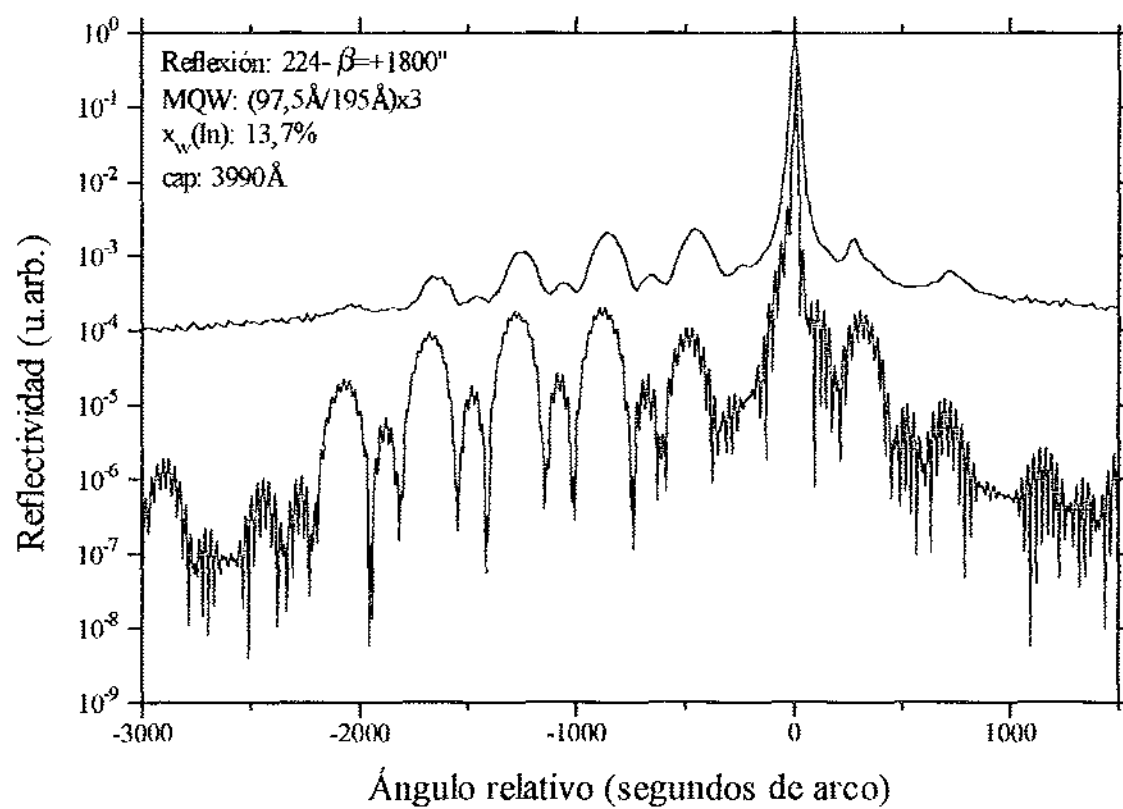


Figura 5.14. Reflexión 224- de la muestra IE398B.

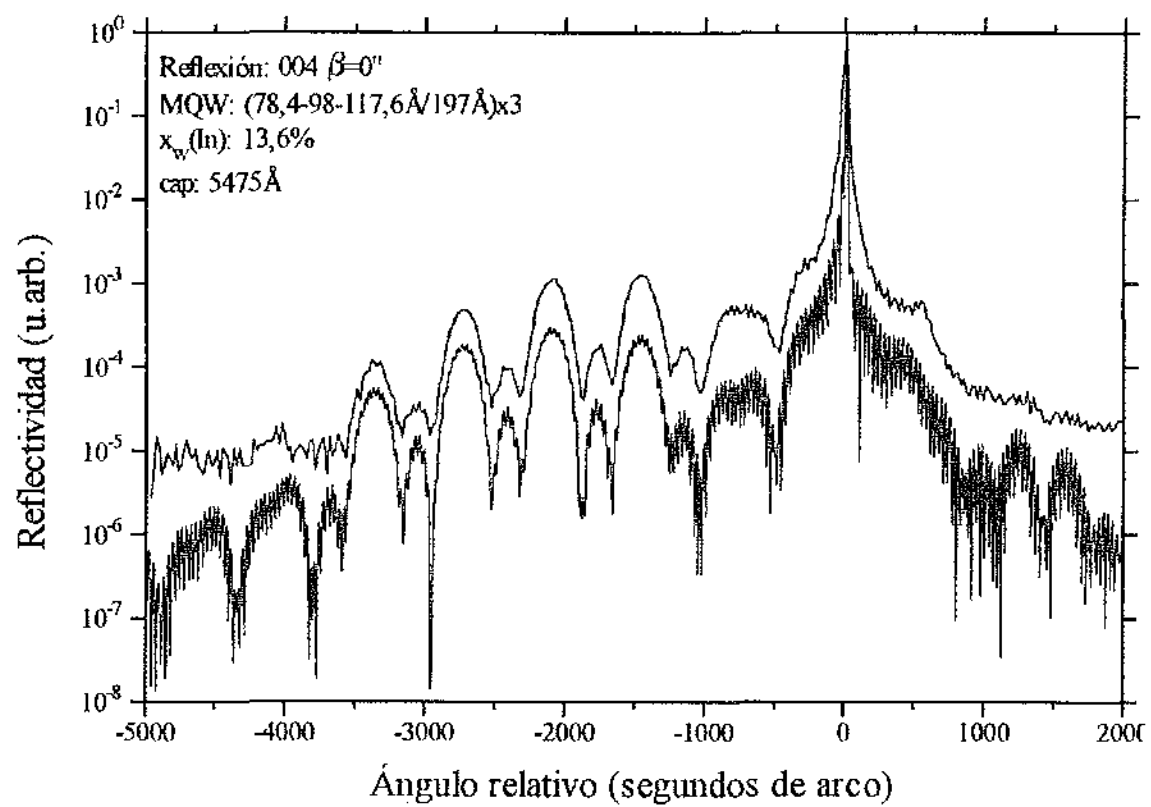


Figura 5.15. Reflexión 004 de la muestra IE397R.

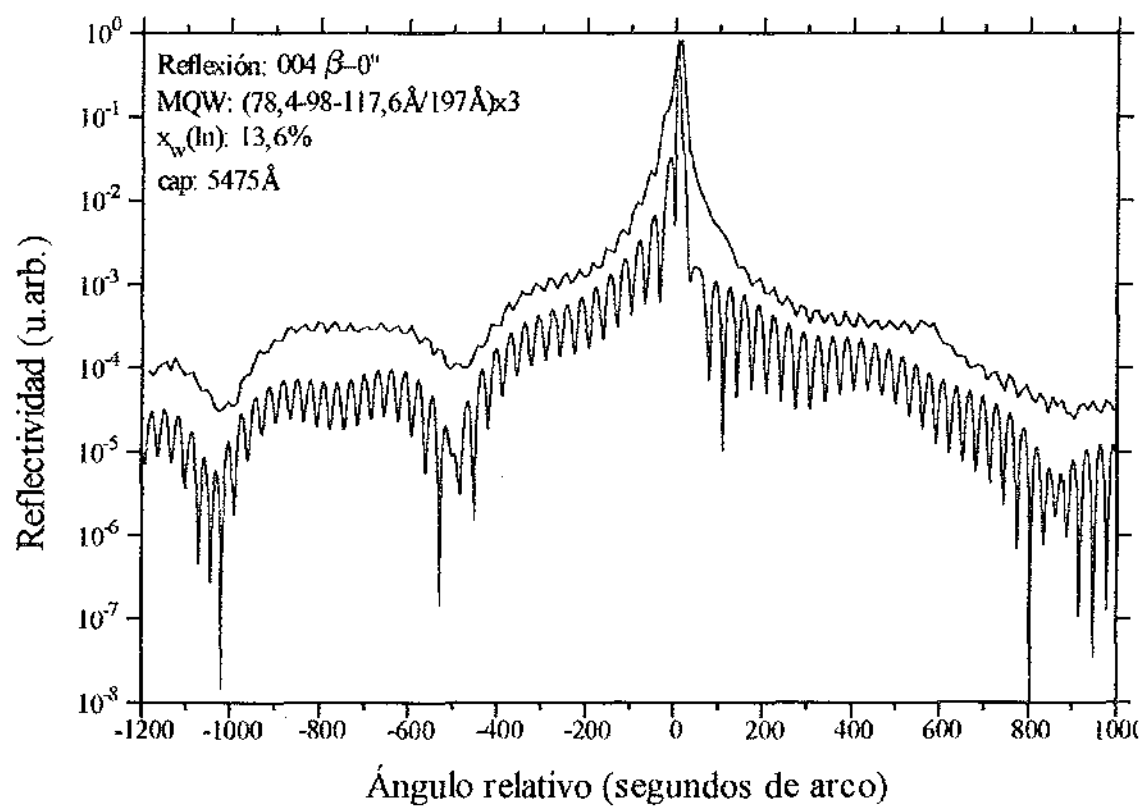


Figura 5.16. Detalle de la reflexión 004 en torno al pico del sustrato.

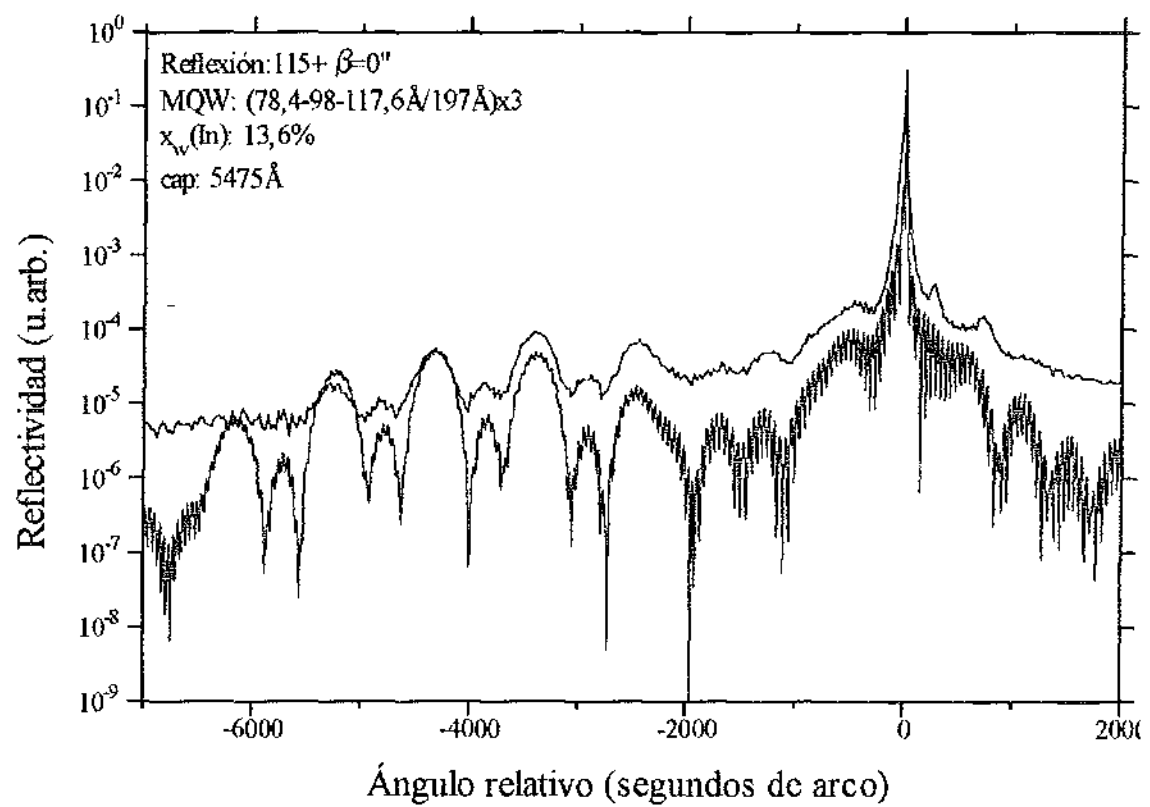


Figura 5.17. Reflexión 115+ de la muestra IE397R.

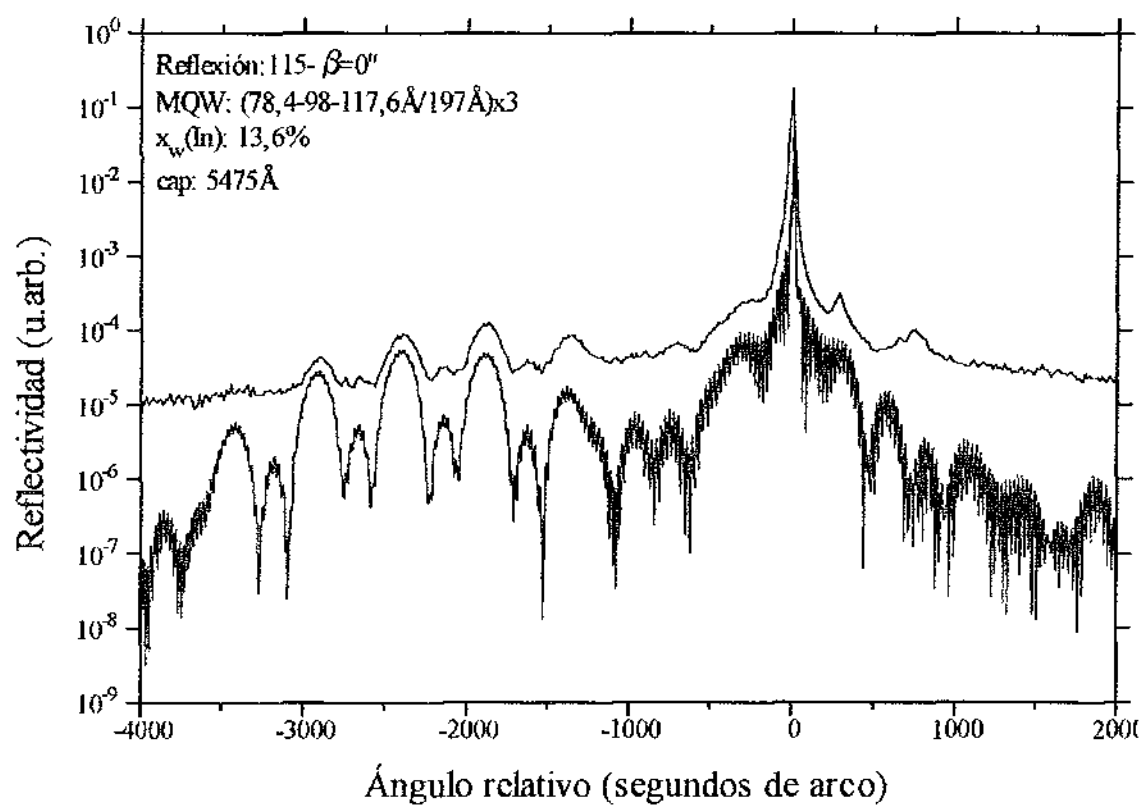


Figura 5.18. Reflexión 115- de la muestra IE397R.

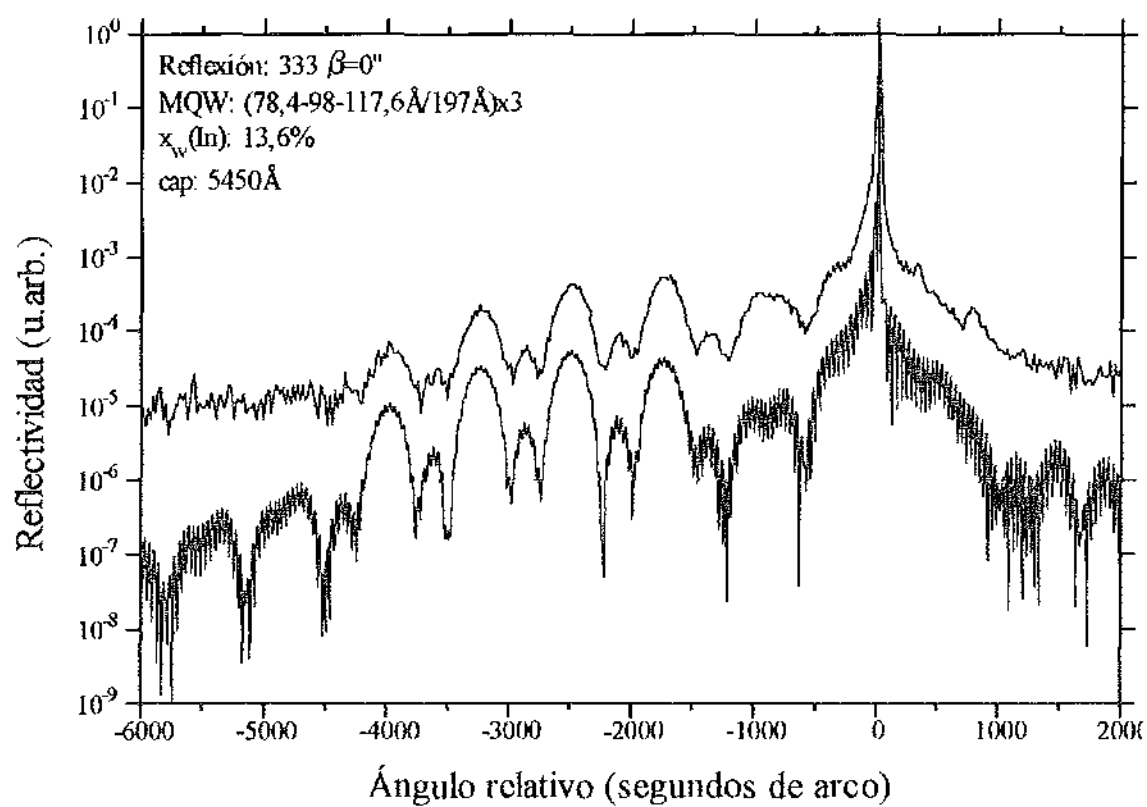


Figura 5.19. Reflexión 333 de la muestra IE397B.

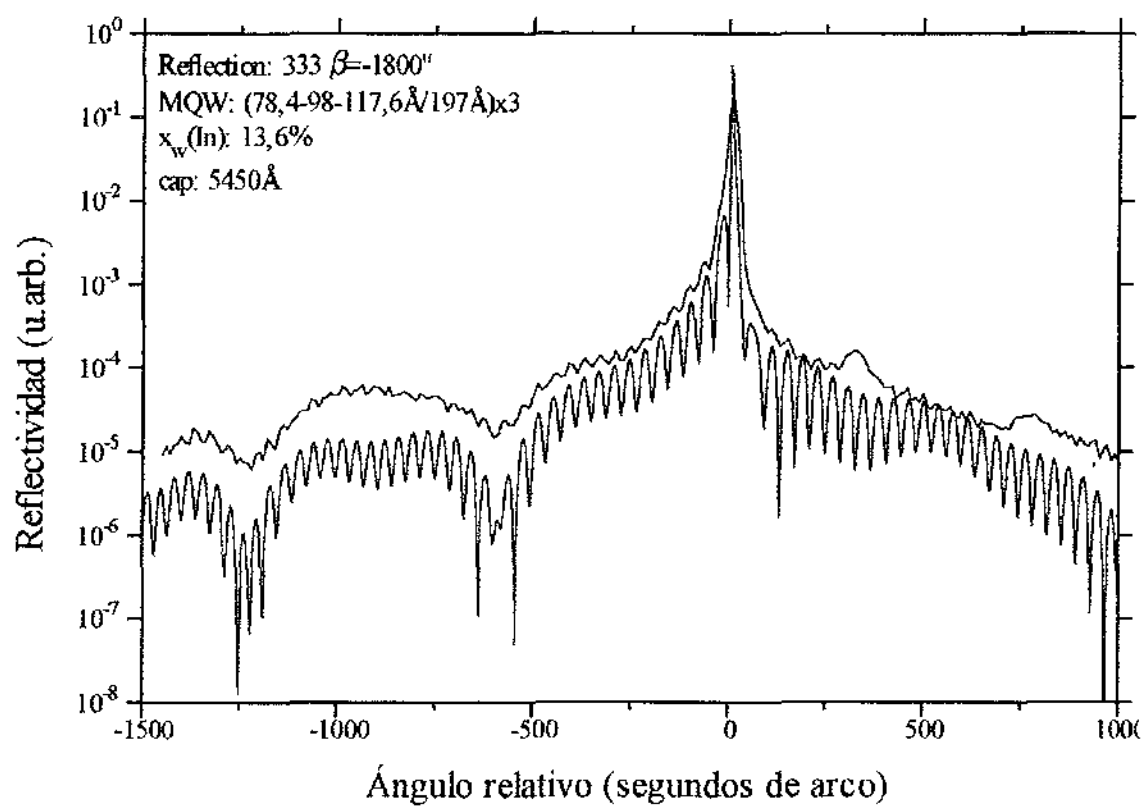


Figura 5.20. Detalle de la reflexión 333 en la muestra IE397B.

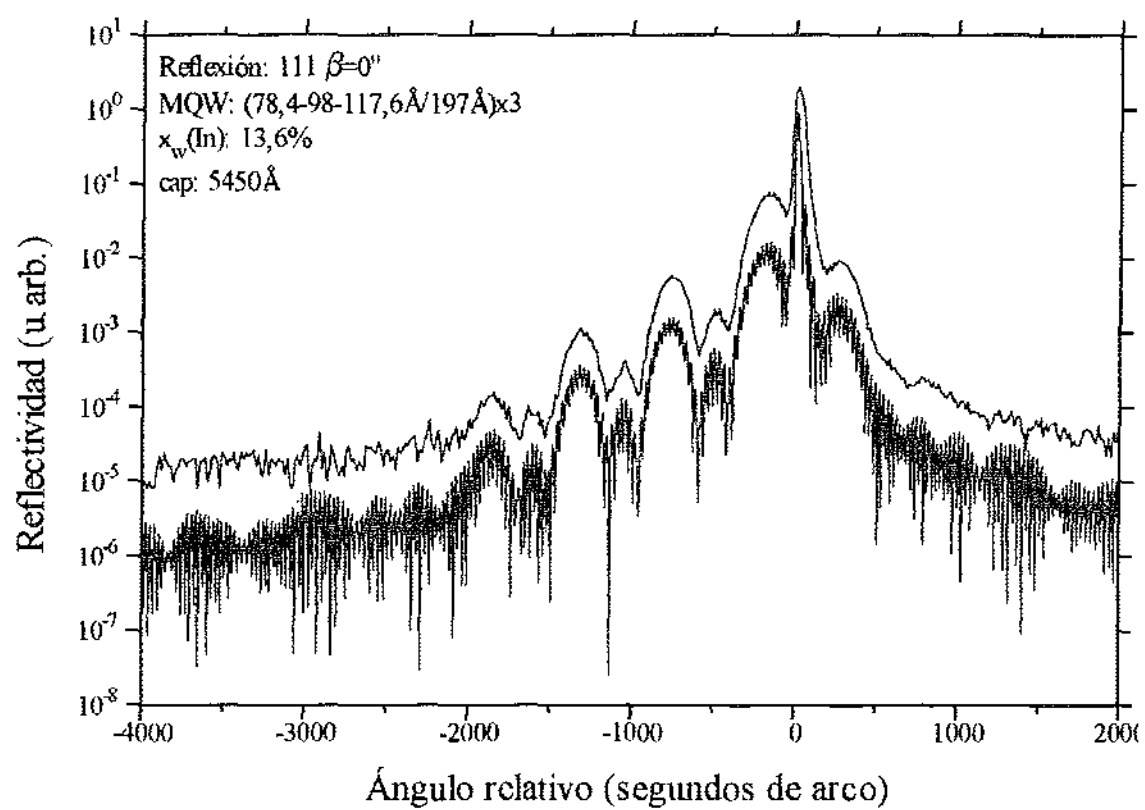


Figura 5.21. Reflexión 111 en la muestra IE397B.

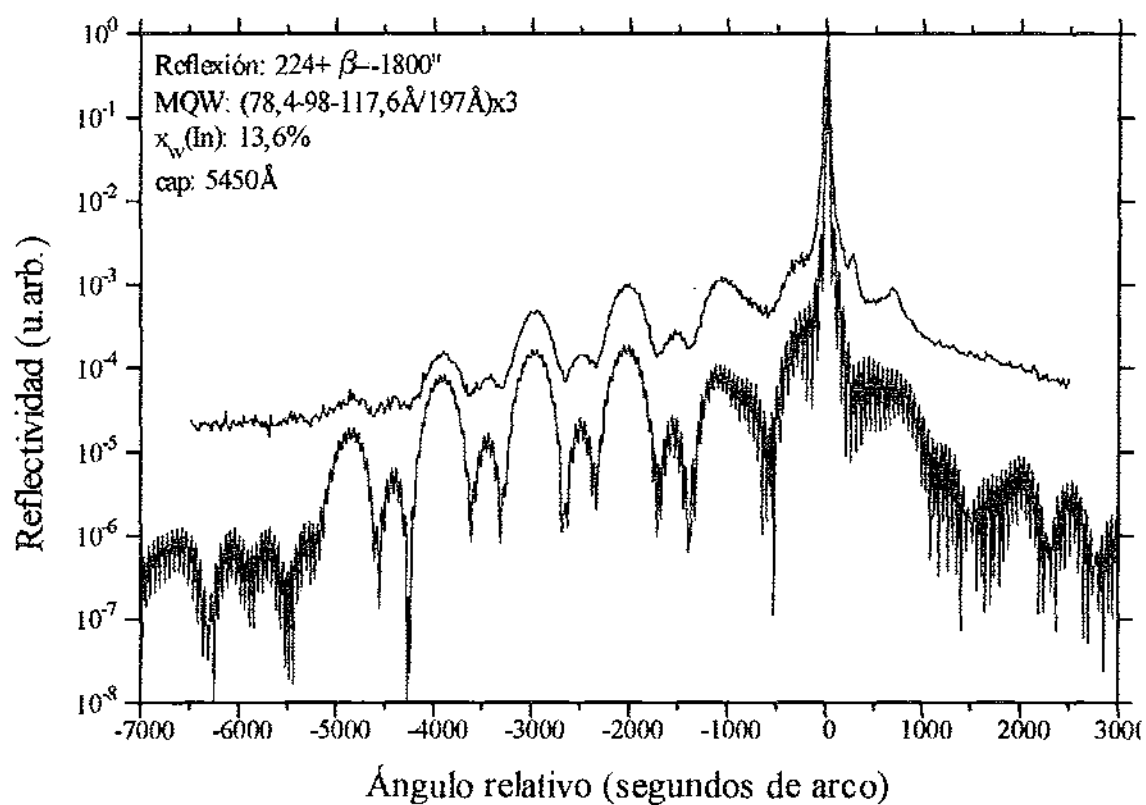


Figura 5.22. Reflexión $224+$ de la muestra IE397B.

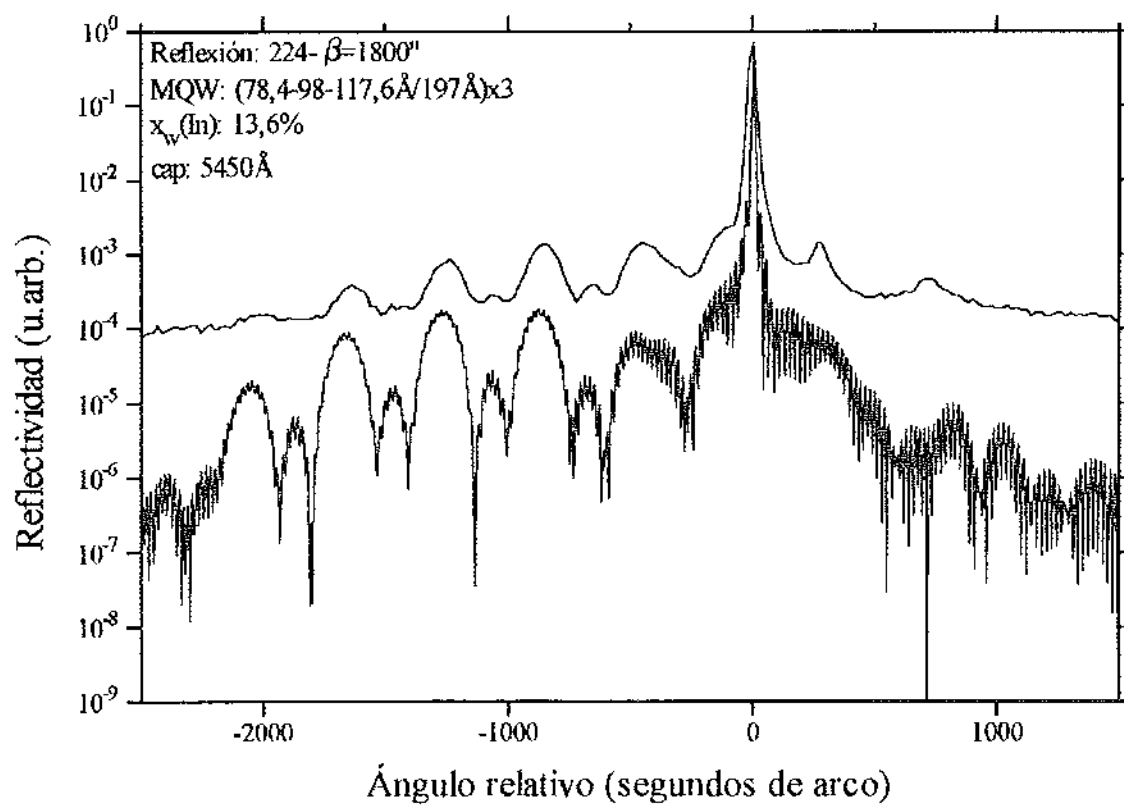


Figura 5.23. Reflexión 224- de la muestra IE397B.

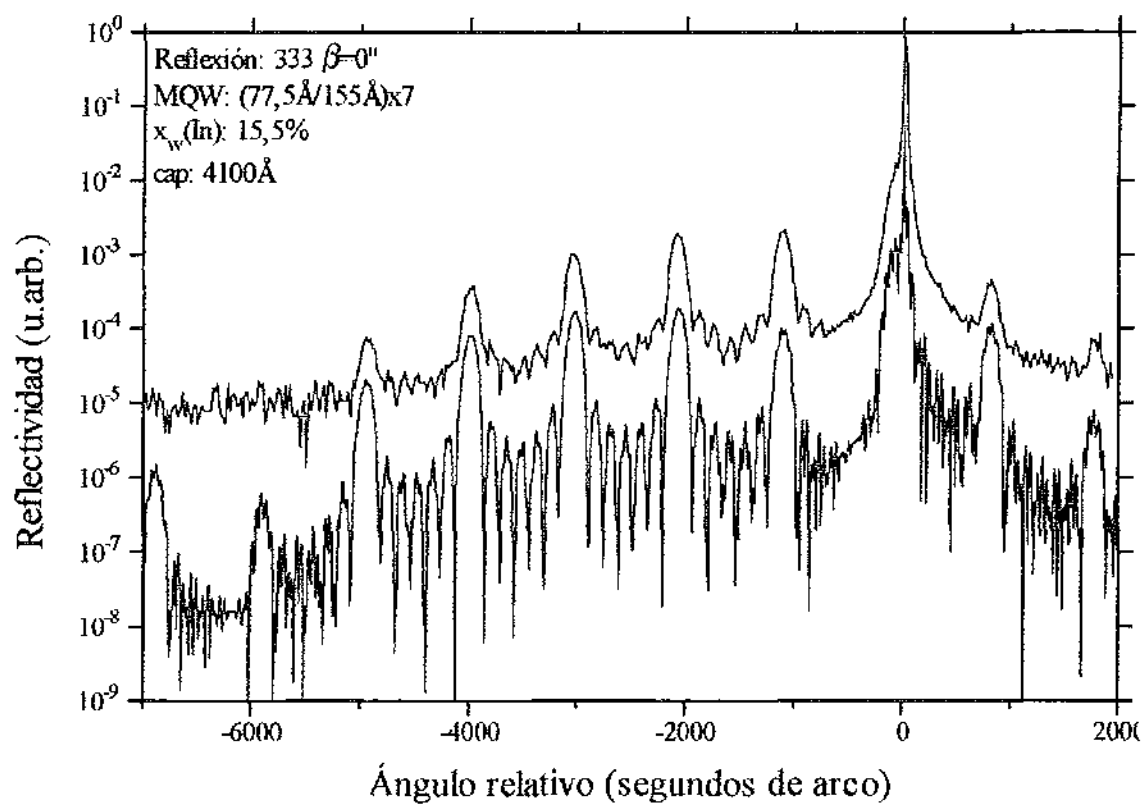


Figura 5.24. Reflexión 333 de la muestra IE332.

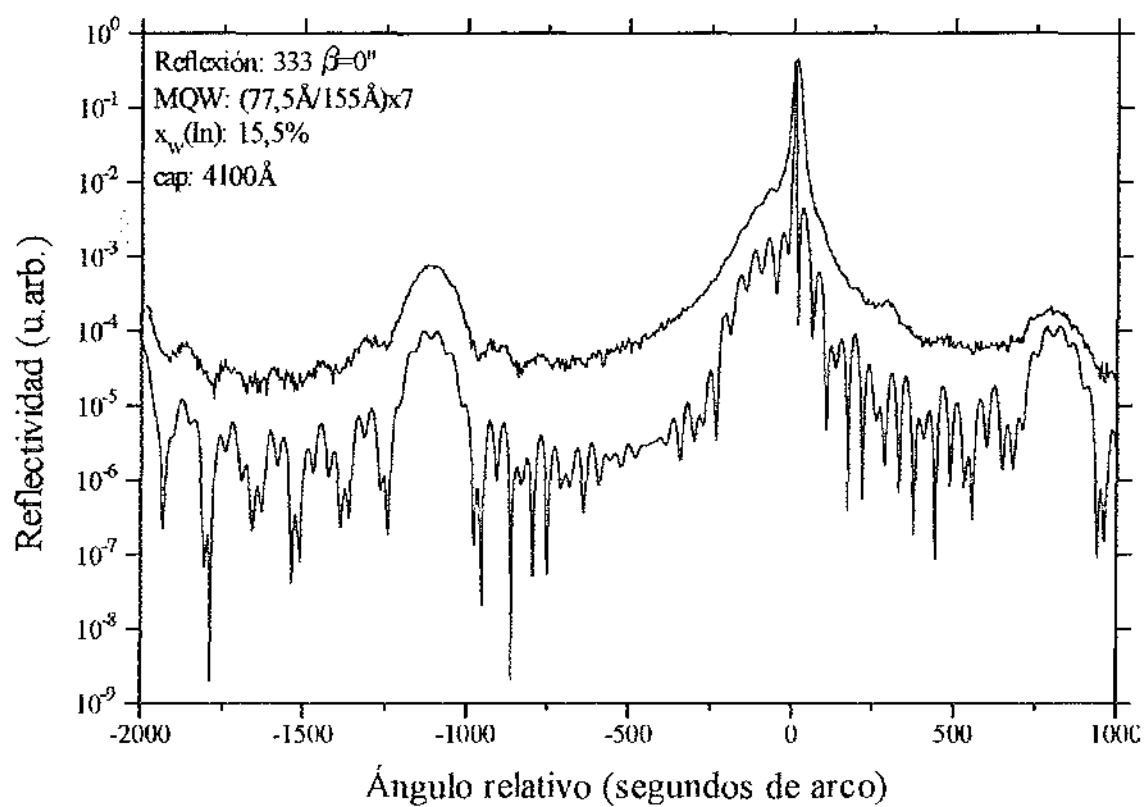


Figura 5.25. Detalle de la reflexión 333.

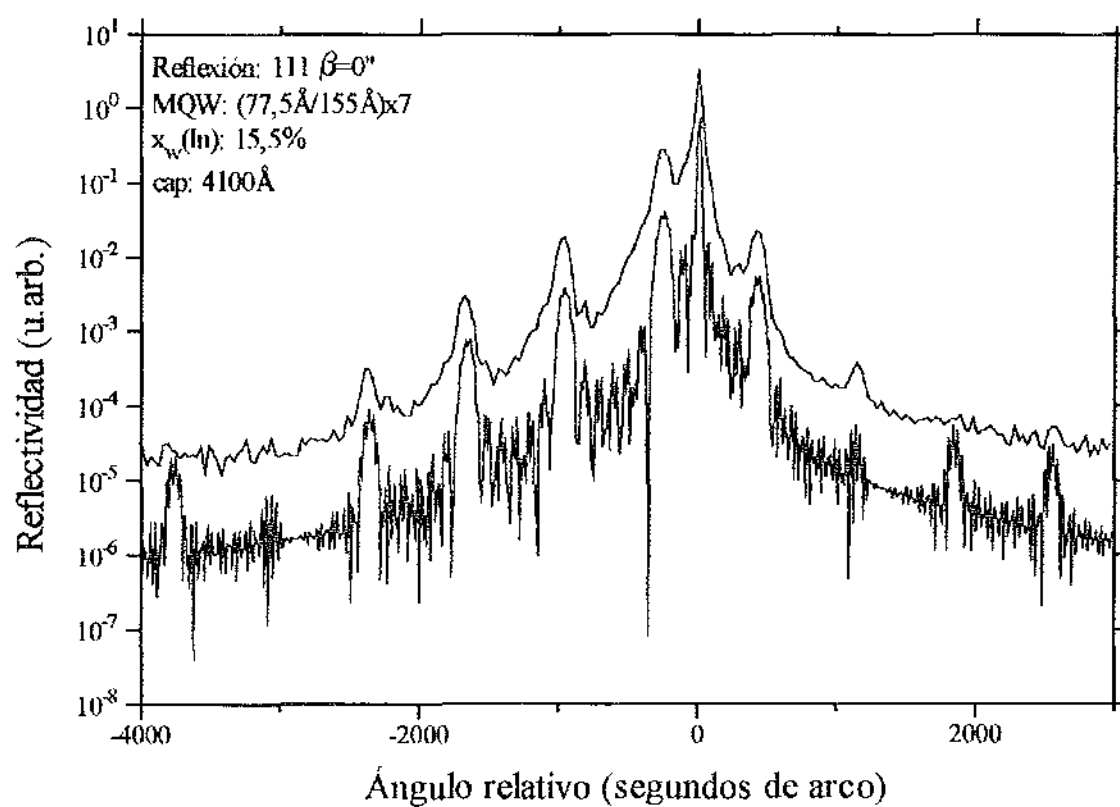


Figura 5.26. Reflexión 111 de la muestra IE332.

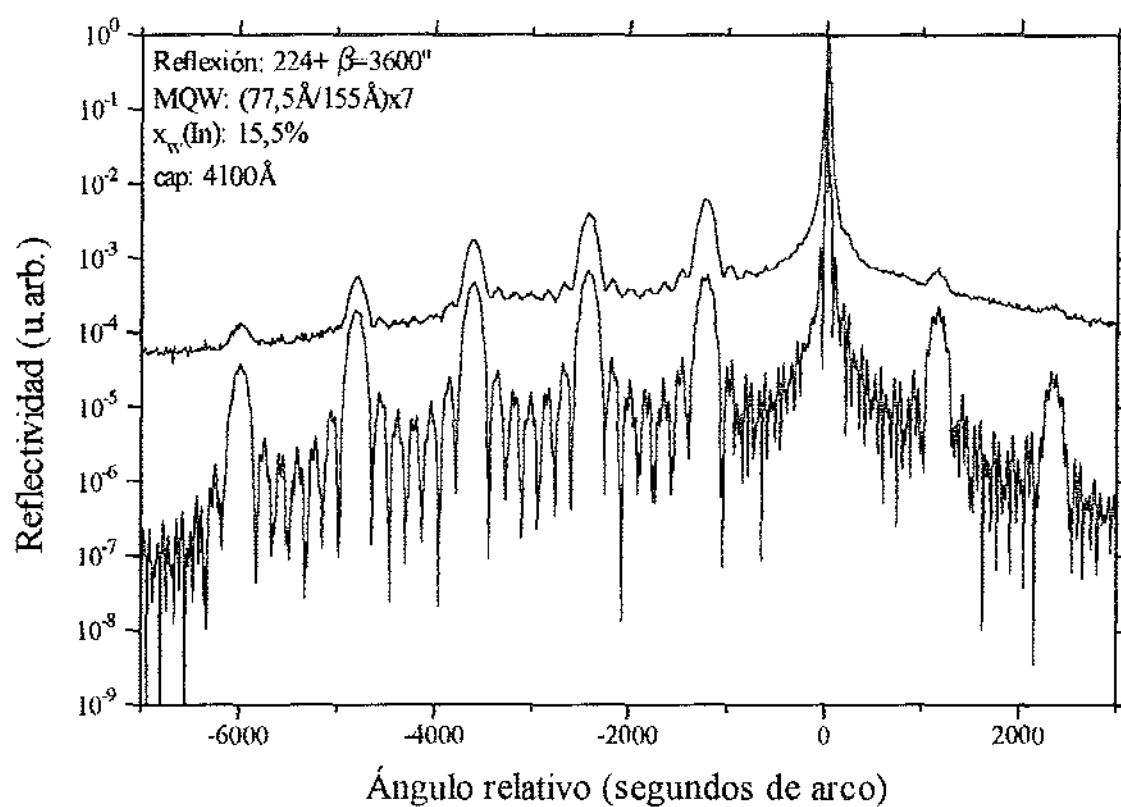


Figura 5.27. Reflexión 224+ de la muestra IE332.

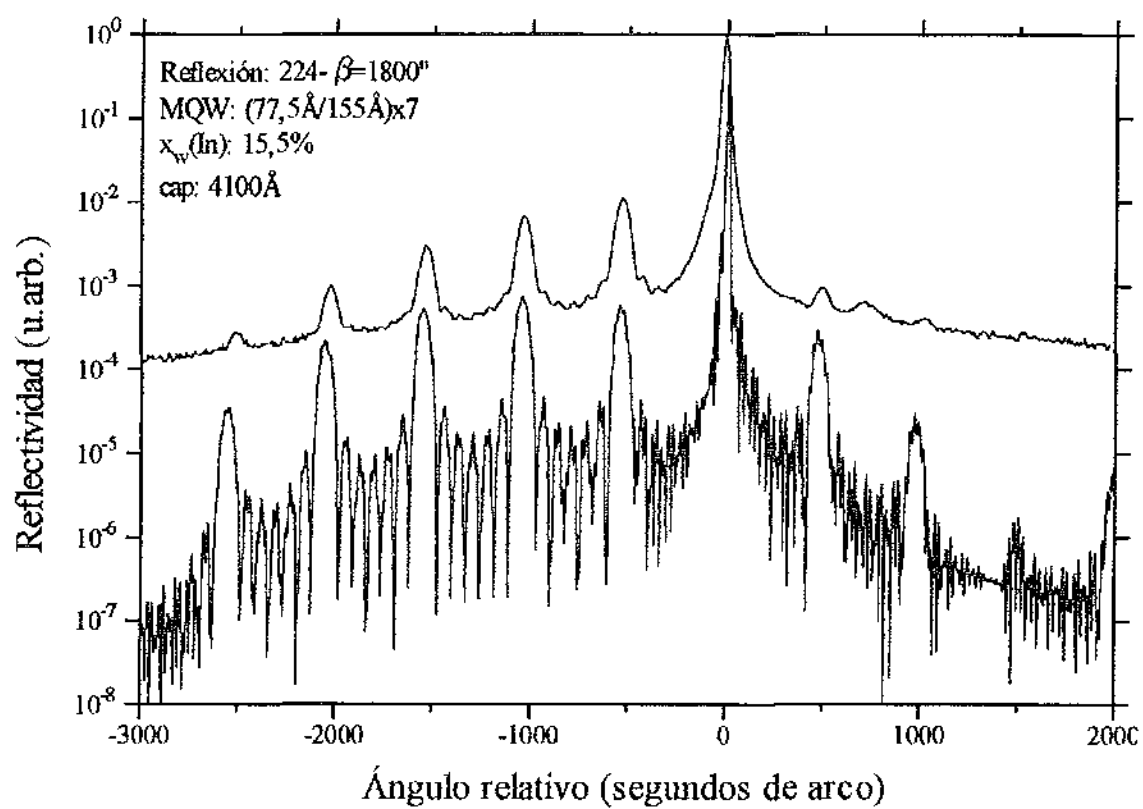


Figura 5.28. Reflexión en salida rasante 224- de la muestra IE332.

5.4 SERIE DE 15 Y 17 PERIODOS

Este apartado contiene el estudio de tres muestras proporcionadas por los doctores Robert Grey y John David del SERC III-V Semiconductor Facility de la Universidad de Sheffield, Inglaterra. Como complemento del estudio mediante DRXAR, se incluyen resultados obtenidos con otras técnicas de caracterización, estudio realizado por Juan Francisco Valtucña del Dpto. de Ingeniería Electrónica de la E.T.S.I.T. de Madrid.

Estas tres muestras comparten una estructura semejante, lo que hace interesante la comparación entre los resultados de cada una. Se crecieron mediante epitaxia por haces moleculares (MBE) para la fabricación de células solares y todas ellas contienen un MQW de InGaAs/GaAs embutido en la zona intrínseca de un diodo p-i-n. Las muestras SH971 y SH1009 tienen 15 periodos y la misma anchura de pozo y barrera, pero están crecidas en distintas orientaciones ((001) y (111)B respectivamente). La muestra SH972 es semejante a la SH971, tiene 17 periodos en vez de 15 y la longitud de la barrera es la mitad. Los valores nominales de composición y espesores se listan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Valores nominales de las muestras SH971, SH972 y SH1009. Sobre el sustrato se ha crecido una capa de GaAs tipo n que se considera incluida en el sustrato de cara al estudio de DRXAR. En el espesor del *cap* se incluye tanto el GaAs sin dopar de la zona i del diodo p-i-n como las capas superiores tipo p. En la zona p hay embutida una capa de $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ de 430 Å que se ha considerado como una capa más de GaAs.

Muestra	Sustrato	Desorientación (°)	L_w (Å)	x_w (%)	L_b (Å)	N	L_{cap} (Å)
SH972	GaAs (001)	$0 \pm 0,1$	40	20	300	17	7950
SH971	GaAs (001)	$0 \pm 0,1$	80	20	300	15	8030
SH1009	GaAs (111)B	2 hacia [2-1-1]	80	20	300	15	8030

5.4.1 MODELO DE RELAJACIÓN

A la vista de los valores nominales del contenido de indio en el pozo y del espesor total del MQW, cabe preguntarse si estas muestras pueden estar relajadas. De hecho, la muestra SH971 presenta una superficie rugosa en forma de surcos, aspecto característico que delata la presencia de dislocaciones. Para evaluar la posible relajación de las muestras aquí estudiadas se ha utilizado el método empírico desarrollado por Dunstan [Dunstan, 1994] en multicapas de InGaAs sobre sustratos de GaAs (001). De acuerdo con este modelo, una

capa con un valor de desajuste de red ε_{II} no sufre relajación siempre que su espesor no sobrepase un valor crítico t_{cr} definido por

$$t_{cr} = \frac{k}{\varepsilon_{II}} \quad (5.2)$$

donde k es una constante empírica que vale $0,83 \pm 0,1 \text{ nm}$ para muestras sobre sustratos de GaAs (001) y $2,6 \pm 0,1 \text{ nm}$ para muestras sobre GaAs (111)B desorientadas 2° [Sacedón, 1995]. Además, si el espesor t de la capa supera el espesor crítico de relajación t_{cr} , la deformación residual en la capa tras la relajación vale

$$\varepsilon_r = \frac{k}{t} \quad (5.3)$$

donde la constante k es la misma que en la expresión (5.2). Este modelo se puede aplicar también a estructuras formadas por n capas de InGaAs sobre sustratos de GaAs. Para ello se define la deformación residual promedio $\langle \varepsilon_r \rangle$ de la multicapa relajada como

$$\langle \varepsilon_r \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{ri} t_i}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad (5.4)$$

donde ε_{ri} y t_i son la deformación residual y el espesor de cada capa de la estructura. En este caso la ecuación (5.3) se generaliza de la forma siguiente

$$\langle \varepsilon_r \rangle = \frac{k}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad (5.5)$$

o, expresado de otro modo

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_{ri} t_i = k \quad (5.6)$$

La validez de este modelo se ha demostrado empíricamente en capas dobles y triples de InGaAs sobre un sustrato de GaAs [Dunstan, 1994]. No se ha comprobado todavía su funcionamiento en MQW de InGaAs/GaAs como las muestras aquí presentadas. En este tipo de estructuras sólo los pozos de InGaAs introducen un esfuerzo mecánico capaz de producir la relajación del material. Así, supongamos que una estructura formada por un MQW y un *cap* está en el límite mismo de la relajación pero aún mantiene su coherencia con el sustrato. Esta estructura debe satisfacer la condición (5.6). La deformación ε_{GaAs} de las barreras y del *cap* de GaAs es nula porque $a_{II} = a_{GaAs}$. Al sumatorio de (5.6) sólo contribuyen los términos de los pozos de InGaAs, quedando

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_n t_i = \varepsilon'_{\text{InGaAs}} N L_w = k \quad (5.7)$$

donde $\varepsilon'_{\text{InGaAs}}$ designa la deformación en cada pozo de InGaAs justo antes de la relajación. Su valor determina la máxima deformación que puede acumular cada pozo antes de producirse la relajación. En el caso de que el valor nominal de deformación $\varepsilon_{\text{InGaAs}} = (a_{\text{InGaAs}} - a_{\text{GaAs}})/a_{\text{GaAs}}$ supere el valor $\varepsilon'_{\text{InGaAs}}$, la estructura entera empieza a relajarse en el plano y $a_{\text{II}} \neq a_{\text{GaAs}}$. La tabla 5.6 recoge los valores de la deformación nominal y máxima para las tres muestras estudiadas en esta sección. Obsérvese que el criterio de signos de la deformación utilizado por Dunstan es el contrario al utilizado en el apartado 3.4 del capítulo 3. Mantendremos, sin embargo, el criterio de Dunstan para facilitar la comparación al lector interesado. Según estos resultados la muestra SH972 está ligeramente por encima del valor máximo de deformación, la muestra SH971 estaría claramente relajada, mientras que la muestra SH1009 está lejos del valor máximo de deformación debido al valor superior de la constante k en la orientación (111)

Tabla 5.6. Valores de deformación nominal y máxima de las muestras.

Muestra	$\varepsilon_{\text{InGaAs}} (10^{-3})$	$\varepsilon'_{\text{InGaAs}} (10^{-3})$	Estado
SH972	14,33	12,21	Poco relajada
SH971	14,33	6,92	Relajada
SH1009	14,33	21,67	Seudomórfica

La caracterización mediante DRXAR nos permitirá determinar los valores reales de deformación ε_{II} y comprobar si las muestras están realmente relajadas y cuál es el valor de relajación.

5.4.2 MUESTRA SH972

5.4.2.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR

Comenzaremos presentando los resultados de la muestra SH972. Al igual que todas las muestras descritas en esta tesis, se han medido los difractogramas en distintas posiciones azimutales respecto al haz incidente para poder identificar posibles desorientaciones o la relajación del material. Para las medidas se han empleado dos secciones del haz incidente, $5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ y $2 \times 1,5 \text{ mm}^2$. La óptica primaria estaba situada en el modo de baja resolución. La mayoría de las medidas se han realizado con el detector abierto ($10 \times 25 \text{ mm}^2$) o con la rendija de 5 mm. Estas mismas rendijas se han utilizado para las muestras SH971 y SH1009. Dentro de cada figura se detallan los parámetros más importantes de la medida y la muestra.

Los difractogramas experimentales se han ajustado con perfiles teóricos por el método de ensayo y error.

La figura 5.29 (página 133) muestra la reflexión 004 de la muestra SH972, en la que se observa claramente el patrón de satélites del MQW. Los satélites son más anchos que en la curva teórica, aumentando su anchura a medida que aumenta el orden del satélite. Esto puede ser debido a algún tipo de inhomogeneidad o de daño estructural. Se realizaron varias medidas cambiando la sección del haz y se observó que la anchura de los satélites disminuía al estrechar el haz, lo cual puede deberse a varias causas como la falta de homogeneidad lateral del material, la presencia de dislocaciones o la curvatura de la muestra. El ensanchamiento impide distinguir las oscilaciones secundarias entre los satélites del MQW y las oscilaciones *pendellösung* del *cap*, por lo cual no ha sido posible calcular su espesor.

La figura 5.30 (página 134) muestra la reflexión asimétrica 115+. El pico del sustrato es muy estrecho y no presenta ningún ensanchamiento importante. Al presentar los resultados de la muestra SH971 este detalle adquirirá importancia. Entre el pico del sustrato y el primer satélite a la izquierda se observan varias oscilaciones secundarias debidas al MQW, señalando la buena calidad cristalina del material. Las oscilaciones no son suficientemente claras como para obtener el espesor del *cap* a partir de ellas. De nuevo se observa que la anchura de los satélites aumenta con el orden. El ajuste de la medida asimétrica es muy bueno. Esto indica que el material del MQW no está relajado, en contra de lo que indicaban los cálculos de la tabla 5.6.

La misma conclusión se obtiene de la figura 5.31 (página 135). De nuevo los satélites se distinguen claramente y su posición se ajusta a la teoría sin necesidad de incluir relajación. Se observa cierta discrepancia en la posición de los satélites a medida que aumenta su orden. Esto parece indicar que el espesor real es algo mayor que el considerado en el cálculo, en oposición con el buen ajuste de las figuras anteriores. Esta conclusión no parece razonable, por lo que hay que buscar otra justificación. La curvatura de la muestra puede alterar la separación angular de los picos de difracción y explicar la discrepancia encontrada. Otra justificación consiste en suponer la falta de homogeneidad del material. La superficie de la muestra iluminada por el haz incidente depende de la asimetría de la reflexión utilizada (ver el apéndice B). Si el material no es homogéneo, al cambiar la región del mismo que contribuye a la intensidad difractada puede cambiar el aspecto del difractograma y explicar la variación observada.

También se han medido los difractogramas de las reflexiones 224^+ y 224^- , que no se muestran para no alargar la presentación, y que confirman los resultados ya obtenidos. Al repetir las medidas con distintas posiciones azimutales se obtienen perfiles idénticos, eliminando la posibilidad de cualquier deformación anisótropa o desorientación del material respecto al sustrato.

En las figuras se han incluido los valores de composición y espesores utilizados para la simulación. A partir de estos valores se deduce que el espesor total del periodo vale $L_T = 305 \pm 3 \text{ \AA}$ y el contenido promedio de indio es $\langle x \rangle = 2,19 \pm 0,05\%$.

5.4.2.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS

El aspecto de la superficie bajo el microscopio óptico no es rugoso. Esporádicamente se advierte algún surco característico de la presencia de dislocaciones. En conjunto el aspecto apunta a la casi total ausencia de dislocaciones.

Se ha estudiado la muestra mediante fotocorriente en función de la longitud de onda. Para ello se han construido diodos p-i-n en estructura MESA de $500 \mu\text{m}$ de diámetro. En los espectros se observan transiciones excitónicas bien resueltas, predominantes incluso a temperatura ambiente. Esto indica una buena homogeneidad del material, tanto lateral como en profundidad. La homogeneidad se refiere al área ocupada por un diodo, no pudiéndose asegurar qué sucede en superficies mayores. Sin embargo, esto contradice la hipótesis de que el ensanchamiento de los picos de difracción se deba a la falta de homogeneidad, por lo que quizás la curvatura de la muestra sea la causa principal.

5.4.3 MUESTRA SH971

5.4.3.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR

Según la tabla 5.6, esta muestra debe presentar una relajación notable. La figura 5.32 (página 136) muestra la reflexión 004 en dos posiciones azimutales distintas, $\psi = 0$ y 90° . Si comparamos la medida con $\psi = 0^\circ$ y la simulación, se observa que los satélites del MQW son mucho más anchos que los teóricos y presentan poco contraste. Esto parece indicar que hay algún tipo de daño estructural en el material. Una posibilidad es que el material esté relajado mediante la formación de dislocaciones de desajuste. Esta hipótesis se apoya en la presencia de estriaciones en la superficie de la muestra, como se comentó en el apartado 5.4.1. Por otra parte, en el flanco derecho del pico del sustrato aparece un ensanchamiento

asimétrico que no se puede atribuir al patrón de satélites del MQW puesto que no mantiene la periodicidad de estos. Este ensanchamiento se aprecia también en la medida con $\psi=90^\circ$. Las diferencias entre los difractogramas medidos con distinto azimut se comentarán más adelante.

Las siguientes figuras muestran también el mismo ensanchamiento del pico del sustrato. En la figura 5.34 (página 138) se presenta la reflexión 115+ en incidencia rasante. Esta reflexión se expande angularmente respecto a la 004 y permite distinguir más claramente la posición del ensanchamiento.

La figura 5.35 (página 139) muestra también el ensanchamiento en torno a la reflexión 115- del sustrato. Al ser una reflexión en salida rasante, el margen angular de la medida es más estrecho y no permite distinguir tan claramente los detalles del difractograma.

El ensanchamiento sólo puede ser debido a un material con una distancia interplanar menor que la del sustrato. Se puede descartar que se deba al material del MQW, ya que este presenta sus satélites característicos y el ensanchamiento no coincide con la posición de ninguno, como ya se ha dicho. Por lo tanto, lo más probable es que se deba a la capa de GaAs que recubre el MQW. Según el valor nominal de deformación en los pozos del MQW (tabla 5.6) puede ocurrir que el material se haya relajado en el plano de la interfase con el sustrato debido a la extensión paralela a la interfase ejercida por los pozos de InGaAs. Esto implica que la constante de red en el plano a_H de toda la estructura es mayor que la constante de red a_{GaAs} del sustrato de GaAs (ver la figura 5.33, página 137). En los pozos la constante de red perpendicular $a_{\perp InGaAs}$ disminuye debido a la relajación y la deformación ϵ_{InGaAs} disminuye al aumentar a_H . En las barreras y en el *cap* de GaAs el material se estira paralelamente a la interfase y, como consecuencia, la constante de red normal $a_{\perp GaAs}$ pasa a ser menor que la constante de red a_{GaAs} . Por contra, la deformación ϵ_{GaAs} toma un valor no nulo y de signo opuesto. En este razonamiento hemos supuesto que todo el material formado por el MQW y el *cap* mantiene la misma constante de red en el plano a_H y que se relaja conjuntamente respecto al sustrato, es decir, no hay relajación apreciable en las interfases entre los pozos y las barreras o el *cap*. Esta hipótesis es arriesgada en principio, pero se ha visto confirmada por el conjunto de simulaciones representadas en las figuras 5.32, 5.34 y 5.35. Todas ellas se han calculado suponiendo que la constante de red en el plano a_H cambia abruptamente a partir del primer pozo del MQW y se mantiene constante en toda la estructura. Se han ensayado otras soluciones, como introducir distinta relajación en la interfase entre el MQW y el *cap*, pero las simulaciones presentadas proporcionan los mejores ajustes con los experimentos.

De acuerdo a esto se ha estimado un contenido de indio en el pozo $x_w=20\%$ para la relación $L_w:L_b$ utilizada y una relajación de la constante de red en el plano a_H equivalente a $R=4\%$. El espesor del periodo es $L_T = 335 \pm 3 \text{ \AA}$. En la figura 5.33 (página 137) se ilustra el estado de deformación en las distintas regiones de la muestra SII971 de acuerdo con la hipótesis planteada. El cálculo de la deformación en el material y la justificación del comportamiento descrito se realizan en el apartado 5.4.5.

Como se ha dicho anteriormente, para poder reproducir satisfactoriamente el ensanchamiento en torno al sustrato y la posición del satélite de orden 0 del MQW ha sido necesario incluir una relajación del 4% en la interfase entre el sustrato de GaAs y el resto de la estructura. La relajación justifica también el ensanchamiento de los satélites y la no presencia de oscilaciones secundarias entre ellos. Cada dislocación produce una deformación local de la red cristalina que altera su periodicidad. Desde el punto de vista de la DRXAR esto provoca un ensanchamiento de los picos de difracción al no estar tan bien definidos los planos de reflexión. Las dislocaciones empeoran también la uniformidad lateral del material. Esto hace que el aspecto de los picos dependa del área iluminada en la muestra. Para comprobar este punto se repitió la medida de la figura 5.32 (página 136) con distintas secciones del haz, observándose que, al disminuir el área iluminada, mejora el contraste de los satélites. Esto confirma que la relajación empeora la uniformidad lateral del material.

Los tres difractogramas teóricos reproducen bien el aspecto de las medidas en geometrías diferentes, confirmando el valor de relajación apuntado. Sin embargo, el ajuste no es en general tan satisfactorio como en otras muestras presentadas en lo que va de capítulo. El ajuste con los difractogramas medidos con un azimut $\psi=90^\circ$ son bastante peores. La separación entre los satélites es ligeramente menor con $\psi=90^\circ$, indicando un periodo más grueso. No se sabe con certeza la razón de esta discrepancia, aunque se pueden apuntar varias causas. En primer lugar, durante la alineación de la muestra se comprobó que el sustrato está ligeramente desorientado hacia la dirección de azimut $\psi=90^\circ$ unos 1500 segundos de arco. Esta desorientación significa que todas las reflexiones con este azimut tienen un cierto carácter de salida rasante. Esto implica que los perfiles tienden a comprimirse angularmente, justificando parte de la discrepancia pero no toda.

Otra hipótesis es la falta de uniformidad de la muestra debida a la relajación. Al utilizar distintas reflexiones cambia el volumen de la muestra en el que tiene lugar la difracción. Si el material no es uniforme, esto puede traer consigo diferencias en el aspecto de los difractogramas. De hecho, todas las medidas con $\psi=90^\circ$ se midieron con una sección de haz

mayor ($5 \times 1,5 \text{ mm}^2$) que las medidas con $\psi=0^\circ$ ($2 \times 1,5 \text{ mm}^2$). Esta diferencia justifica también en parte el aspecto distinto de las medidas al variar el azimut.

Existe otra hipótesis consistente en suponer que los planos de reflexión han sufrido algún giro o desorientación debido a una relajación anisótropa del material. Se debe recordar aquí que la rugosidad que aparecía en la superficie seguía una orientación preferencial, delatando cierta anisotropía. El hecho de que los planos de reflexión tengan una inclinación distinta en una orientación determinada tiene dos consecuencias principales: Los picos de difracción de estos planos se desplazan respecto al del sustrato un ángulo igual al ángulo de inclinación; además, el factor de asimetría cambia y el difractograma se expande o se comprime angularmente. En este caso el modelo de relajación presentado en el capítulo 3 no explica adecuadamente las distancias interplanares ni la desorientación entre los planos de reflexión de los distintos materiales. Sabemos que la teoría de elasticidad de Hornstra y Bartels [Hornstra, 1978] supone que las celdillas unidad se deforman en una única dirección (tetragonalmente). La generalización a este modelo descrita en esta tesis (capítulo 3) supone que la relajación en el plano de la interfase es constante, es decir, que las bases de las celdillas unidad siguen siendo cuadradas. Sería necesario, por lo tanto, elaborar un modelo de elasticidad que incluyera la relajación anisotropa del material en el plano de la interfase con el sustrato.

5.4.3.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS

En el microscopio óptico la superficie muestra un aspecto rugoso siguiendo la dirección predominante [01-1]. Este aspecto delata la presencia de dislocaciones en el material.

Se han medido los espectros de fotocorriente en las mismas condiciones que la muestra SH972 obteniéndose resultados parecidos, esto es, homogeneidad lateral y en profundidad, y falta de defectos locales o dislocaciones fuera de la interfase con el sustrato. Se observa, sin embargo, un empeoramiento general de las características respecto a la muestra SH972, que no presentaba dislocaciones en la interfase.

5.4.4 MUESTRA SH1009

5.4.4.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRXAR

La muestra SH1009 está crecida sobre un sustrato de GaAs (111)B desorientado 2° hacia [2-1-1]. Esto debe ser tenido en cuenta tanto al alinear la muestra como al simular los difractogramas.

La figura 5.36 (página 140) presenta la reflexión 333. Lo primero que llama la atención al observar esta figura es el pequeño contraste y la gran anchura de los satélites del MQW a la izquierda del pico del sustrato. En principio esto parece indicar que la calidad cristalina es mala. Si el material estuviera relajado mediante la formación de dislocaciones, los picos se ensancharían debido a las pequeñas desorientaciones locales introducidas por cada dislocación. En este caso el perfil de difracción sería sensible al área iluminada en la muestra. Para comprobarlo se repitió la medida de la figura 5.36 con distintas secciones del haz incidente, sin obtener cambios significativos. Además, la estructura no está relajada respecto al sustrato, como demuestran las figuras 5.37 (página 141) y 5.38 (página 142), en las que se presentan las reflexiones asimétricas $224\pm$. En ellas se observa que la posición de los satélites concuerda bien con las calculadas teóricamente.

De acuerdo con las simulaciones el espesor del periodo vale $L_T = 350 \pm 3 \text{ \AA}$ y el contenido promedio de indio en el periodo es $\langle x \rangle = 4,05 \pm 0,05\%$.

5.4.4.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS

Bajo el microscopio óptico la muestra SH1009 presenta una superficie de poca calidad, con abundancia de puntitos y pirámides invertidas. Sin embargo, no aparecen estrías debidas a dislocaciones.

Respecto a las medidas de fotocorriente, se observa un predominio de la absorción excitónica, que se mantiene al aplicar campo eléctrico en los pozos. Se debe recordar que en la orientación (111)B se origina un campo piezoeléctrico debido a la deformación del material, presente siempre sin necesidad de aplicar tensión externamente [Sánchez-Rojas, 1994].

Estos resultados indican que la calidad del material es buena. Por tanto, el ensanchamiento de los picos de difracción se atribuye a la mala calidad superficial debida probablemente a algún problema durante el crecimiento de las capas.

5.4.5 DISCUSIÓN

En este apartado vamos a intentar justificar los resultados de DRXAR presentados en la sección anterior en el contexto del modelo de relajación de Dunstan. Para ello calcularemos el sumatorio de la ecuación (5.6) en cada muestra, fórmula que repetimos aquí por comodidad

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i t_i = k \quad (5.8)$$

Empezaremos por la muestra SH972. Según la caracterización mediante DRXAR el espesor del pozo es $L_w = 33,4 \text{ \AA}$ y el contenido de In en el pozo vale $x_w = 20\%$. La deformación asociada a estos valores es $\varepsilon_w = 14,33 \cdot 10^{-3}$. Según las simulaciones la estructura es coherente con el sustrato. Por lo tanto, la deformación en las barreras ε_b y en el cap ε_{cap} es nula. El sumatorio vale

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i t_i = 17 \times 14,33 \cdot 10^{-3} \times 3,34 + 0 = 0,814 \leq 0,83 \text{ (nm)} \quad (5.9)$$

El sumatorio tiene un valor ligeramente inferior al de la constante de relajación k . Esto quiere decir que la estructura está al borde de la relajación pero todavía es pseudomórfica, como han confirmado los resultados experimentales.

La muestra SH971 presenta una relajación en el plano $R = 4\%$. El contenido de In en el pozo utilizado en el cálculo de los difractogramas teóricos es $x_w = 20\%$ y el espesor del pozo es $L_w = 73,7 \text{ \AA}$. El parámetro de red en el plano se puede calcular mediante la siguiente relación

$$a_{\Pi} = a_{\text{InGaAs}} R + a_{\text{GaAs}} (1 - R) \quad (5.10)$$

La expresión anterior da que $a_{\Pi} = 5,65649 \text{ \AA}$. La deformación resultante en el pozo es $\varepsilon_w = 13,75 \cdot 10^{-3}$.

Para las barreras de GaAs se ha utilizado un espesor $L_b = 261 \text{ \AA}$. La constante de red en el plano es la misma que en los pozos, es decir, $a_{\Pi} = 5,65649 \text{ \AA}$. La deformación de la barrera vale, por consiguiente, $\varepsilon_b = -0,57 \cdot 10^{-3}$. El valor negativo no debe sorprender ya que la capa está sometida a un esfuerzo de extensión. El modelo de Dunstan no se refiere a

deformaciones negativas, sino siempre positivas respecto al sustrato. Sin embargo, no se tiene constancia de que el modelo se haya verificado en capas con deformación negativa y no se puede decir que no se cumpla también en este caso.

En el *cap* la constante de red en el plano y la deformación deben ser iguales a las de las barreras. El espesor del *cap* no se ha podido estimar experimentalmente. Por ello, podemos suponer que durante el crecimiento de la estructura la velocidad de depósito fue constante y que el espesor del *cap* ha disminuido respecto al valor nominal en la misma medida que el periodo del MQW. Según esto resulta un espesor del *cap* $L_{cap} \approx 7075 \text{ \AA}$.

Conocemos ya todos los datos necesarios para calcular el sumatorio (5.8). Incluyendo los signos correctos en cada capa se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \Sigma = 15 \times [13,75 \cdot 10^{-3} \times 7,37 + (-0,57 \cdot 10^{-3}) \times 26,1] + \\ + (-0,57 \cdot 10^{-3}) \times 707,5 = 0,89 \cong k \text{ (nm)} \end{aligned} \quad (5.11)$$

El valor de Σ obtenido es muy próximo a $k = 0,83 \pm 0,1 \text{ nm}$. Por lo tanto, el estado de deformación de la muestra SH971 cumple lo predicho por la teoría de Dunstan dentro del margen de error experimental.

Nos queda analizar la muestra SH1009. Según los resultados de rayos X el contenido de In en el pozo es $x_w = 19\%$ y el espesor del pozo $L_w = 74,5 \text{ \AA}$. Estos valores dan una deformación de $\varepsilon_w = 13,61 \cdot 10^{-3}$. Esta muestra es perfectamente coherente según las simulaciones, por lo cual la deformación en las barreras y en el *cap* es cero. El sumatorio vale $\Sigma = 1,43 \text{ nm}$, un valor muy inferior a la constante de relajación k en sustratos (111) que vale $k = 2,6 \text{ nm}$. Por consiguiente, se comprueba que los resultados de DRXAR son consistentes con el modelo de Dunstan también en esta muestra.

Los resultados presentados confirman que las muestras SH972 y SH971 cumplen la condición (5.8). Para ello se han utilizado los resultados del ajuste de los difractogramas teóricos a curvas experimentales. La DRXAR proporciona valores fiables del espesor del periodo L_T y del contenido promedio de indio en el periodo $\langle x \rangle$. Por ello puede sorprender que en el cálculo de la condición (5.8) se hayan utilizado resultados indirectos como los espesores del pozo y la barrera o el contenido de In en el pozo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos datos son los que se introducen de hecho en el modelo de cálculo de difractogramas, y una ligera corrección en el contenido de indio del pozo, por poner un ejemplo, implica modificar ligeramente los espesores del pozo y la barrera si se desea obtener el mismo valor del contenido promedio $\langle x \rangle$ y de la anchura del periodo L_T , que son

los parámetros que sí proporciona directamente la caracterización mediante DRXAR. Por lo tanto, estos parámetros están ligados entre sí y es correcto utilizarlos en la verificación de la expresión (5.8).

El hecho de introducir deformaciones negativas en el sumatorio puede llevar a una situación absurda si imaginamos el ejemplo de una capa de GaAs sobre un sustrato de InGaAs. En ese caso la deformación del GaAs es siempre negativa y la expresión (5.8) nos conduciría a un valor de k negativo. Esta dificultad se evita expresando la condición (5.8) de la siguiente forma

$$\left| \sum_{i=1}^n \varepsilon_n t_i \right| = k \quad (5.12)$$

Esta forma de la condición de Dunstan supone una generalización aplicable a capas deformadas en extensión o en compresión.

Las suposiciones apuntadas en esta discusión indican que las dos muestras SH972 y SH971 satisfacen el modelo de Dunstan a pesar de entrar en juego deformaciones negativas. Desafortunadamente, para el cálculo de la constante k en la muestra SH972 se ha deducido un valor del espesor del *cap* a través de consideraciones indirectas. Por otra parte, sólo se han podido analizar dos muestras susceptibles de seguir este comportamiento. Todo esto impide establecer una base experimental sólida y las conclusiones solo pueden ser provisionales. Sin embargo, la consistencia de los resultados obtenidos mediante DRXAR en estas muestras y en la SH1009, junto con los resultados de otras técnicas de caracterización, proporcionan una nueva confirmación del modelo de cálculo de difractogramas desarrollado en esta tesis, en concreto, su aplicabilidad a materiales parcialmente relajados.

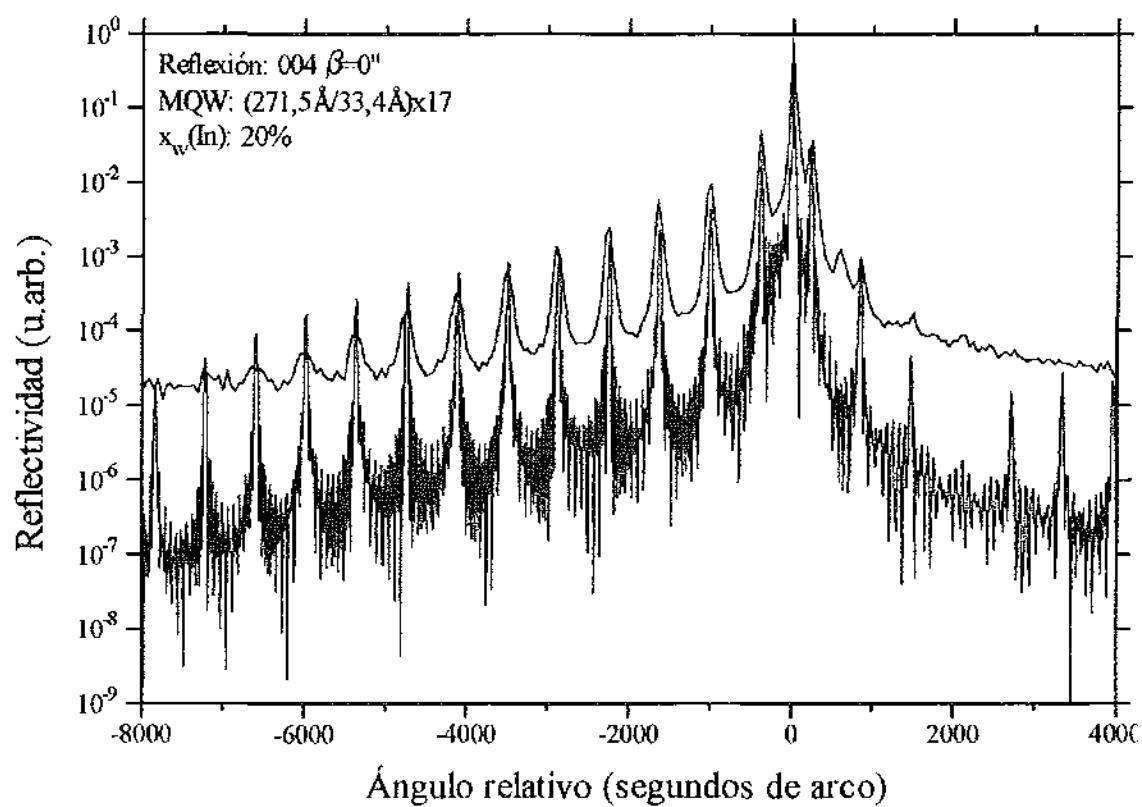


Figura 5.29. Reflexión 004 de la muestra SH972.

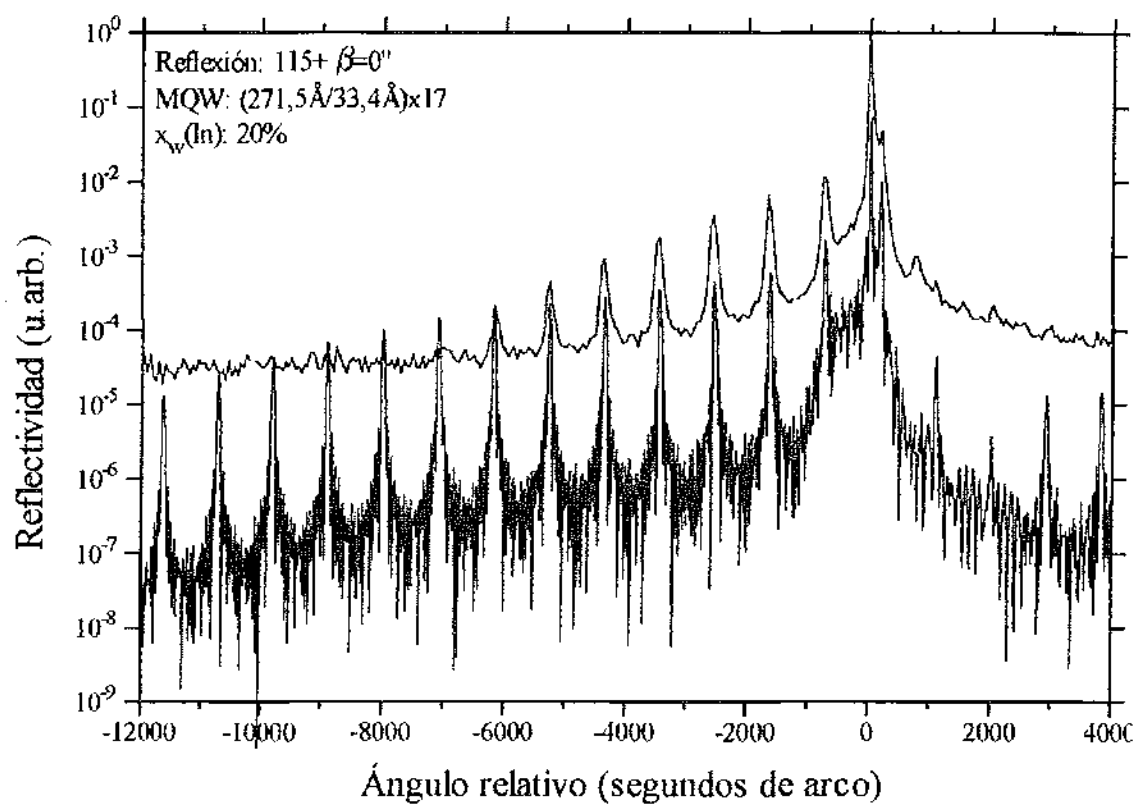


Figura 5.30. Reflexión 115+ de la muestra SH972.

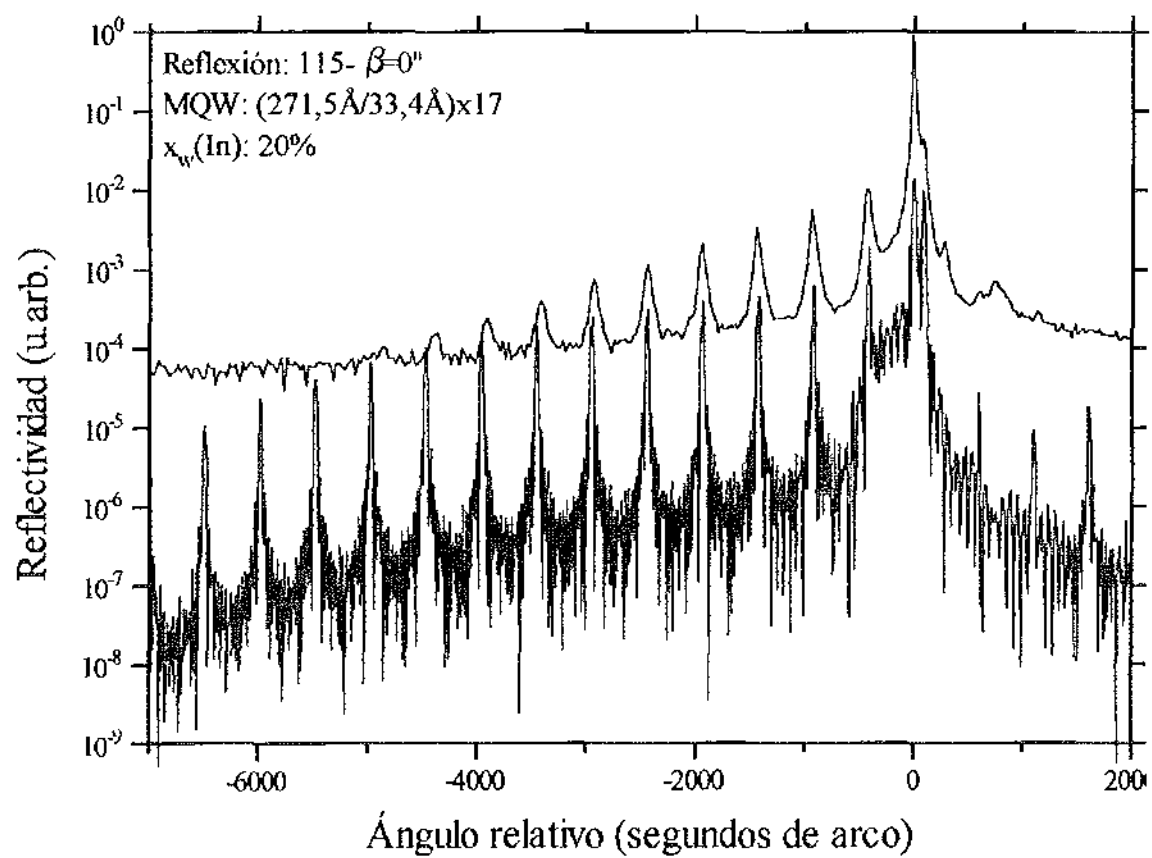


Figura 5.31. Reflexión 115- de la muestra SH972.

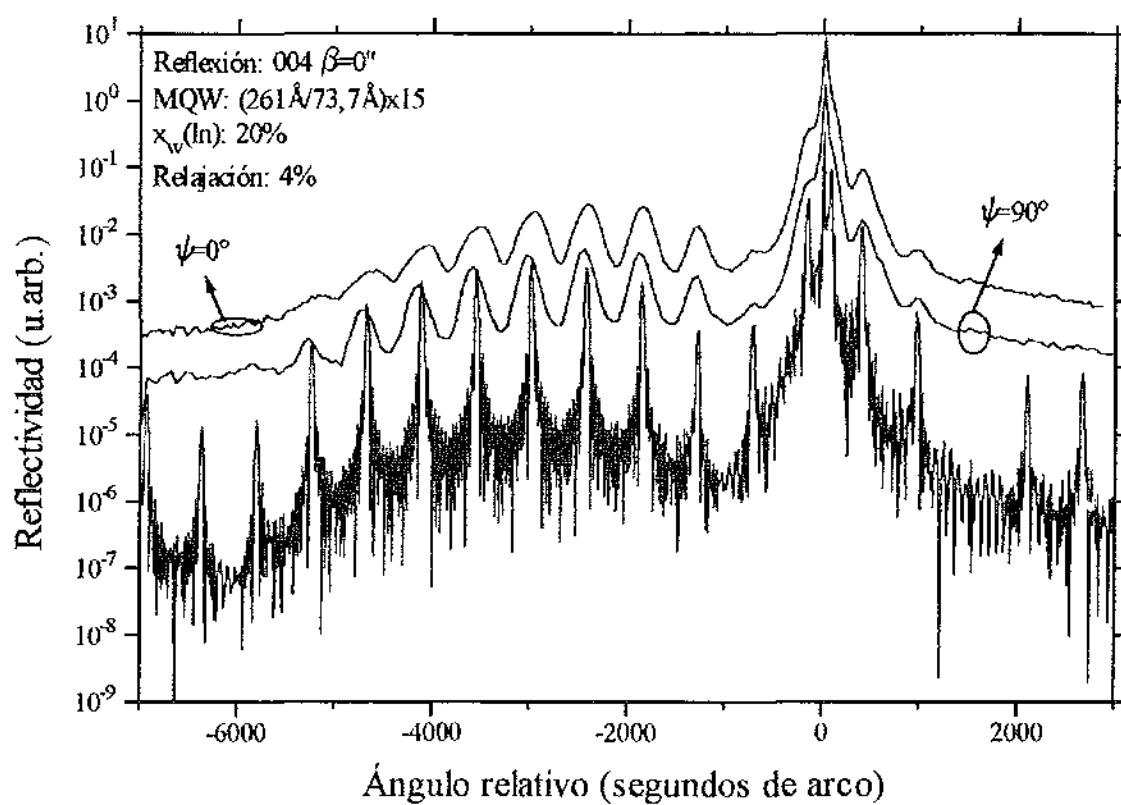


Figura 5.32. Reflexiones 004 de la muestra SH971.

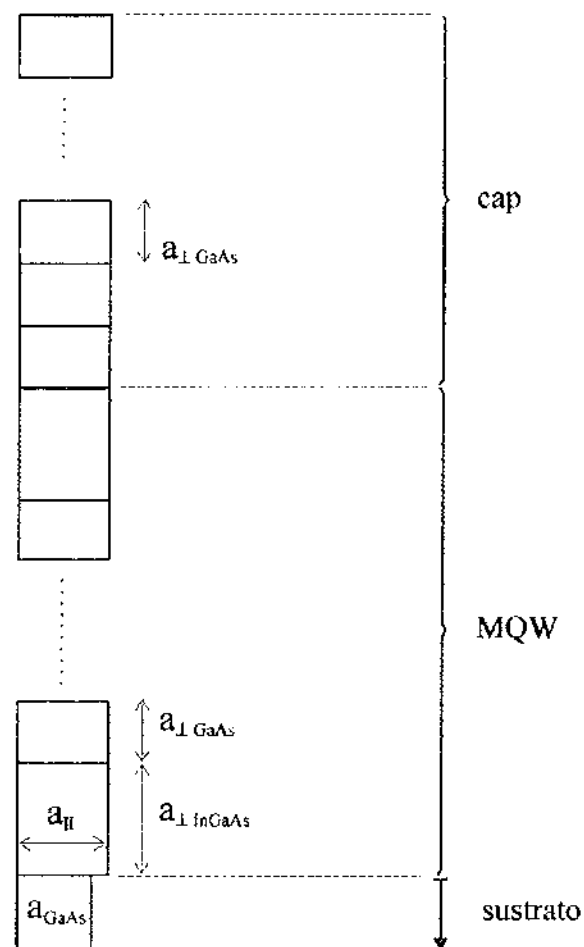
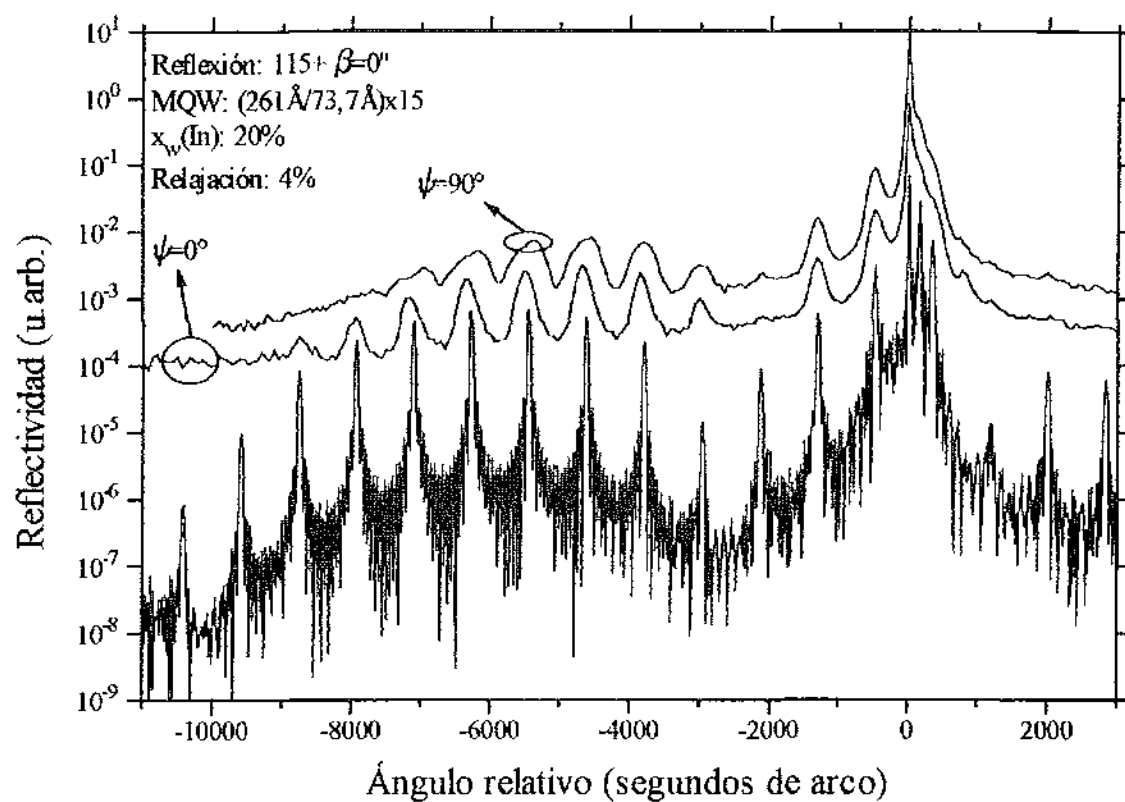


Figura 5.33. Esquema de las constante de red presentes en la muestra SH971. Cada pozo o barrera del MQW se ha representado esquemáticamente mediante una única celdilla unidad deformada (un rectángulo).

Figura 5.34. Reflexiones 115^+ de la muestra SH971.

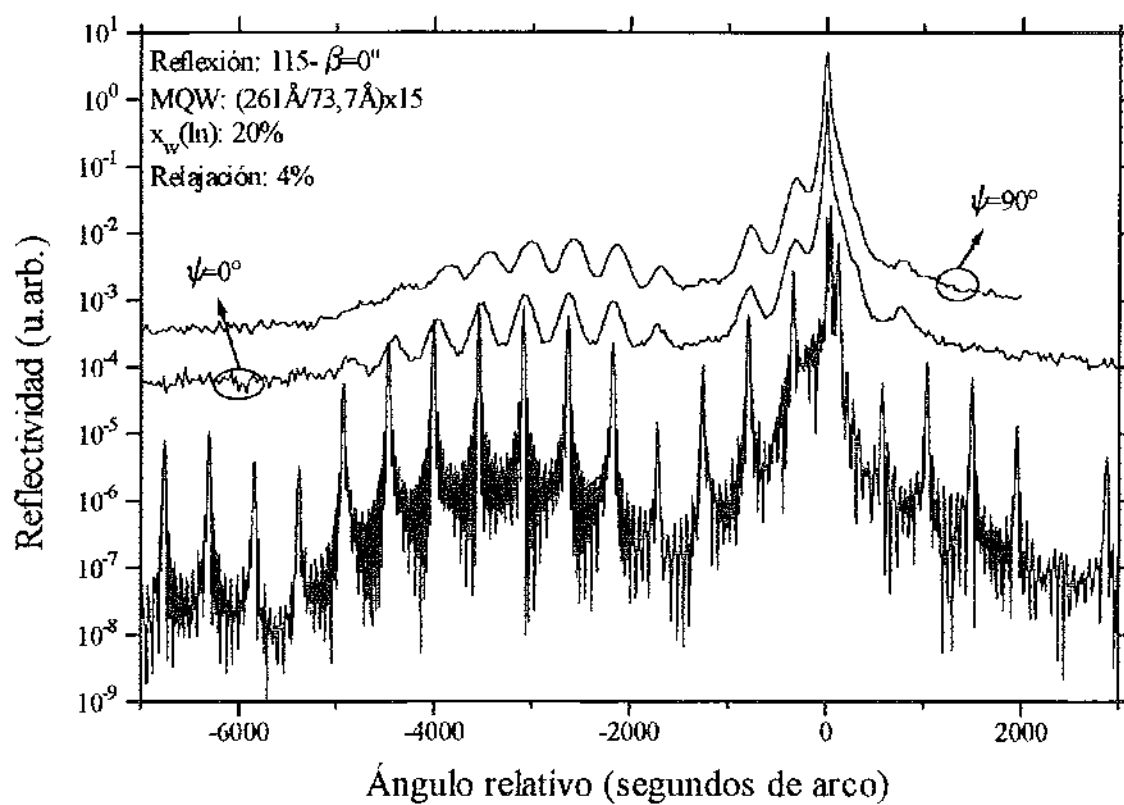


Figura 5.35. Reflexiones 115- de la muestra SH971.

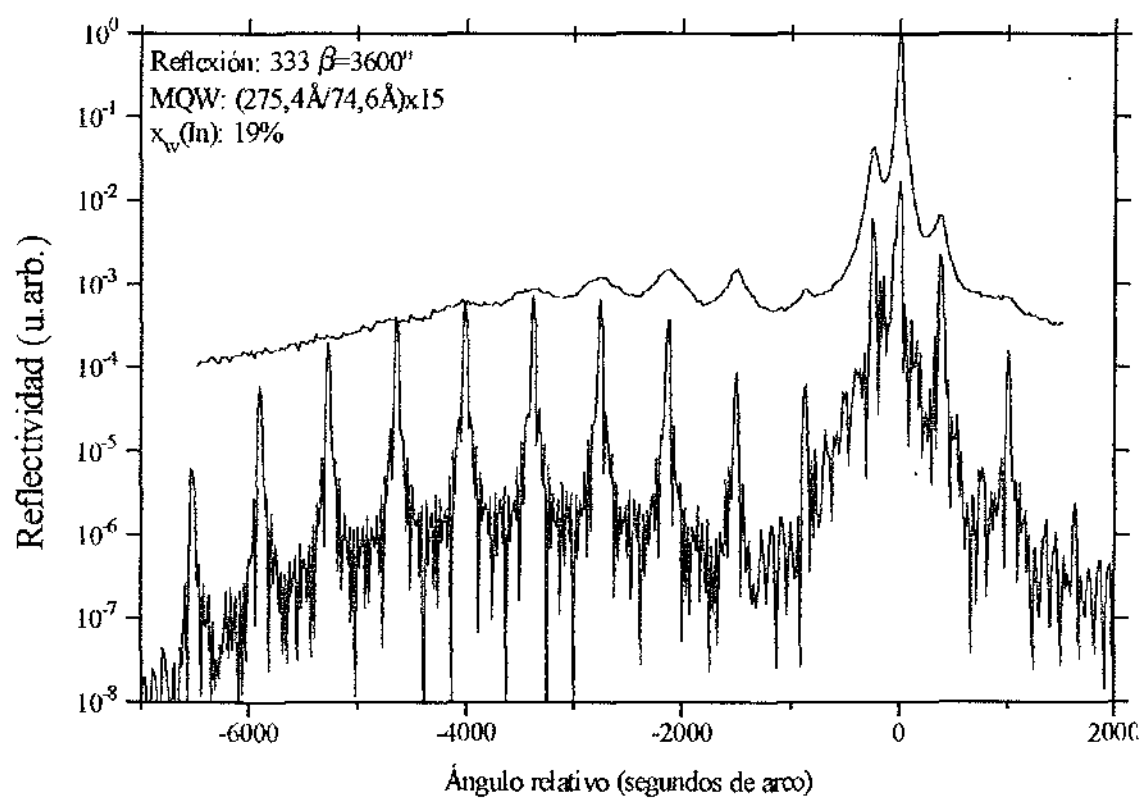


Figura 5.36. Reflexión 333 de la muestra SH1009.

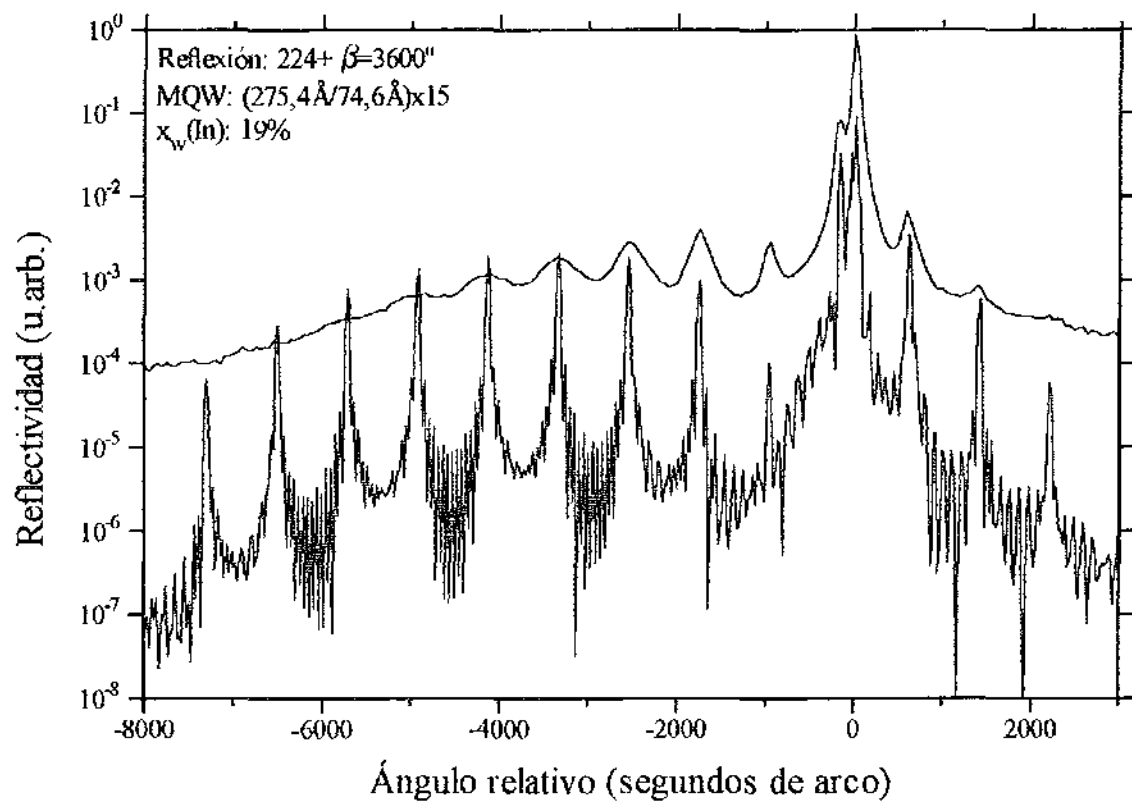


Figura 5.37. Reflexión 224+ de la muestra SH1009.

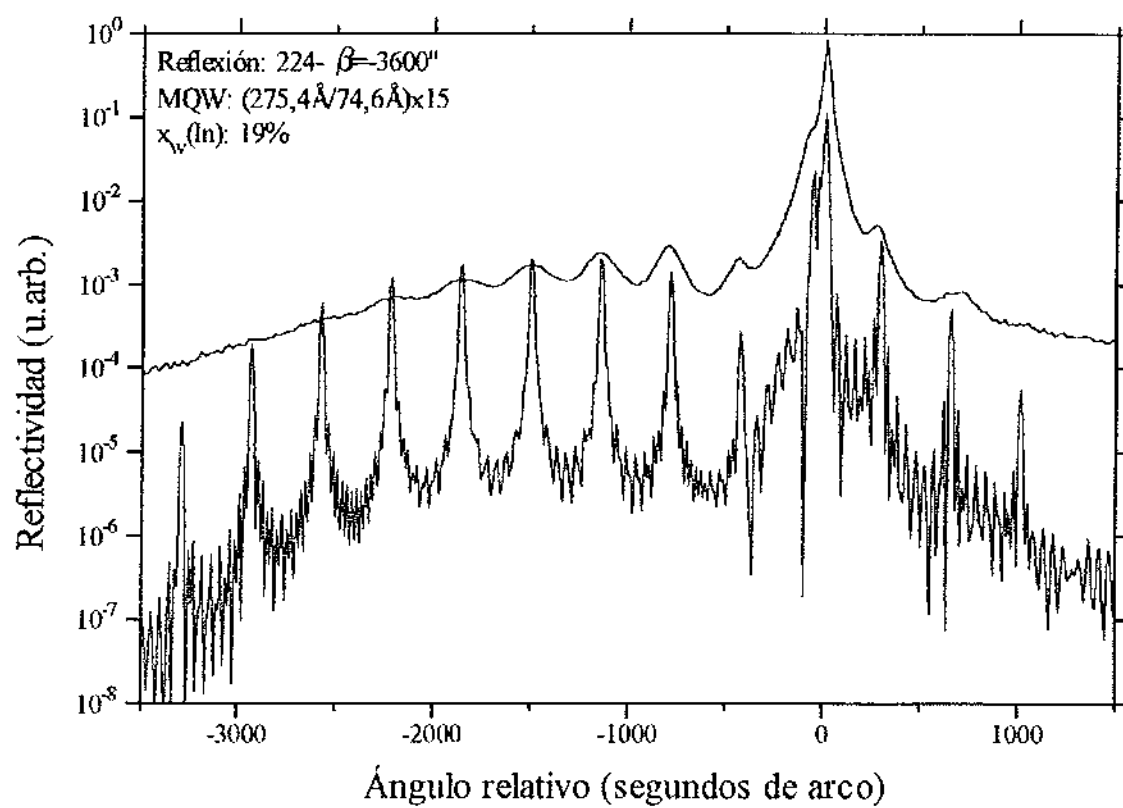


Figura 5.38. Reflexión 224- de la muestra SH1009.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha desarrollado un modelo de cálculo de difractogramas de rayos X basado en la teoría dinámica de la difracción. En concreto, se ha utilizado el sistema fundamental de ecuaciones de Takagi y Taupin en el caso de un campo de onda formado únicamente por la onda incidente y la difractada. El modelo se ha aplicado al estudio de estructuras semiconductoras multicapa. Se ha supuesto que la deformación elástica del material tiene lugar perpendicularmente a la dirección de crecimiento. Para obtener el vector de deformación del material se ha utilizado un modelo de elasticidad anisotropa. El modelo se ha empleado en la caracterización de distintas estructuras de pozo cuántico múltiple (MQW) con pozos de InGaAs y barreras de GaAs sobre sustratos de GaAs (001) y GaAs (111)B. Las muestras se crecieron mediante epitaxia de haces moleculares (MBE). Los principales resultados y conclusiones del trabajo son las siguientes:

- ① Se ha desarrollado un modelo generalizado de cálculo de difractogramas de rayos X. El modelo es capaz de simular el perfil de difracción de cualquier estructura semiconductor multicapa o en la que las variaciones de composición y deformación tengan lugar perpendicularmente a la dirección de crecimiento.

- ② Se ha generalizado el modelo de elasticidad de Hornstra y Bartels para incluir capas en las que haya tenido lugar relajación uniforme en el plano de la interfase mediante la generación de dislocaciones de desajuste.
- ③ El modelo de difracción de rayos X y el de elasticidad se han integrado, de forma que es posible el cálculo de cualquier reflexión sobre un sustrato de orientación arbitraria. Hasta ahora otros modelos teóricos permitían el cálculo de cualquier reflexión sobre sustratos (001) y sólo las reflexiones simétricas sobre sustratos con otra orientación. El modelo aquí presentado supone un avance significativo al permitir la simulación de reflexiones asimétricas sobre sustratos distintos al (001).
- ④ Se ha realizado un estudio teórico sobre la influencia de la óptica acondicionadora del haz en la medida de perfiles de difracción. Como consecuencia se han obtenido algunos criterios para conseguir la alineación correcta de la óptica acondicionadora y la forma de optimizar la intensidad y la divergencia angular del haz incidente.
- ⑤ Se han establecido los métodos experimentales necesarios para la caracterización de estructuras epitaxiales sobre sustratos (001) y (111)B. Se ha determinado la influencia de la desorientación del sustrato respecto a la orientación nominal y se ha incorporado al modelo de cálculo.
- ⑥ Se ha abordado la caracterización de varias estructuras de pozo cuántico múltiple de InGaAs/GaAs embutidas en la región intrínseca de diodos p-i-n. Un conjunto de estas muestras se creció simultáneamente sobre sustratos (001) GaAs y (111)B GaAs en condiciones de crecimiento favorables para ambas orientaciones. La caracterización mediante difractometría de rayos X realizada sobre las muestras, la comparación entre los resultados en muestras semejantes crecidas sobre sustratos con distinta orientación, junto con el asesoramiento de otras técnicas de caracterización independientes demuestran la validez del modelo de difracción desarrollado. En especial, por primera vez se ha comprobado experimentalmente el cálculo teórico de las reflexiones asimétricas $224\pm$ sobre sustratos (111)B.
- ⑦ Se ha estudiado el estado de relajación de otro conjunto de estructuras p-i(MQW)-n con un mayor número de periodos. Los resultados de relajación obtenidos mediante difractometría de rayos X son consistentes con el modelo de relajación de Dunstan e indican el buen funcionamiento del modelo generalizado de elasticidad desarrollado en esta tesis. En particular, se ha comprobado que las estructuras de pozo cuántico múltiple relajadas, que alternan capas en extensión y capas en compresión, siguen el mismo

comportamiento general que las multicapas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sólo en extensión analizadas hasta ahora por otros autores.

- ③ Se ha comprobado experimentalmente la importancia de considerar el ángulo efectivo de desorientación del sustrato. Este ángulo depende de la desorientación nominal del sustrato y de la posición azimutal de la muestra respecto al haz incidente, y su no inclusión puede introducir ligeros errores en la determinación de la longitud y del contenido promedio de indio del periodo del MQW.

Respecto a las líneas de trabajo futuro la más obvia es la comprobación experimental del modelo teórico en otros materiales distintos al sistema InGaAs/GaAs y sobre otras orientaciones del sustrato como las (11h). Ya se ha comprobado experimentalmente el buen funcionamiento de la teoría en capas de GeSi sobre Si (001) y en superredes de InSb/InP sobre InP (001), aunque los resultados no se han presentado en esta tesis. Las mayores dificultades se presentan en la correcta selección de las constantes de red y de elasticidad de los materiales involucrados, ya que a menudo estas dependen del método de crecimiento empleado o no son bien conocidas.

Se han presentado algunos resultados interesantes de relajación en estructuras p-i(MQW)-n pero que no se han podido consolidar dadas las pocas muestras analizadas. En este sentido sería muy interesante extender el estudio a un mayor número de muestras y comprobar que efectivamente los MQWs y las superredes de InGaAs relajadas siguen el comportamiento descrito por Dunstan.

En el aspecto teórico se puede profundizar más en la definición de algunos parámetros del modelo dinámico como el parámetro de desviación y el factor de asimetría. Quedan por hacer algunas sofisticaciones que pueden proporcionar un ajuste todavía mejor entre los difractogramas teóricos y experimentales.

En este trabajo se han señalado los factores instrumentales más frecuentes en la difracción de rayos X pero no se han modelado todos ellos. Este campo queda abierto, en particular la influencia de la curvatura del sustrato y de la falta de homogeneidad de la muestra, aunque ya se hayan apuntado algunas soluciones de tipo general.

Respecto al estudio de MQW de InGaAs/GaAs , puede ser muy útil determinar la influencia de la segregación de indio desde el pozo hacia la barrera en el aspecto de la envolvente que

modula los satélites del difractograma. También es interesante estudiar el efecto de la falta de homogeneidad entre los periodos.

Una aplicación interesante de la difracción de rayos X de alta resolución es el estudio de la constante piezoeléctrica inversa en estructuras piezoeléctricas de MQW sobre sustratos (111)B. La separación entre los satélites del difractograma debe depender de la polarización externa aplicada al diodo p-i-n, debido a la variación del estado de deformación del material. La sensibilidad de la técnica permite ser optimistas respecto a esta aplicación y anuncia trabajos futuros.

APÉNDICE A

ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS RELACIONADOS CON LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A.1 INTRODUCCIÓN

En este apéndice se tratan los aspectos más básicos relacionados con el fenómeno de la difracción, necesarios para el lector no versado en el tema. Todos ellos permiten obtener una idea intuitiva sencilla sobre la difracción de rayos X y su relación con el medio cristalino en que se produce.

A.2 LA LEY DE BRAGG

El físico inglés Bragg [Bragg, 1969] dio una explicación al fenómeno de la difracción de rayos X por un sólido cristalino que, aunque a priori pueda parecer artificiosa, proporciona una visión muy simple e intuitiva. Consideremos que tenemos un medio cristalino y representemos la periodicidad de la red cristalina mediante una distribución periódica tridimensional de puntos (Figura A.1).

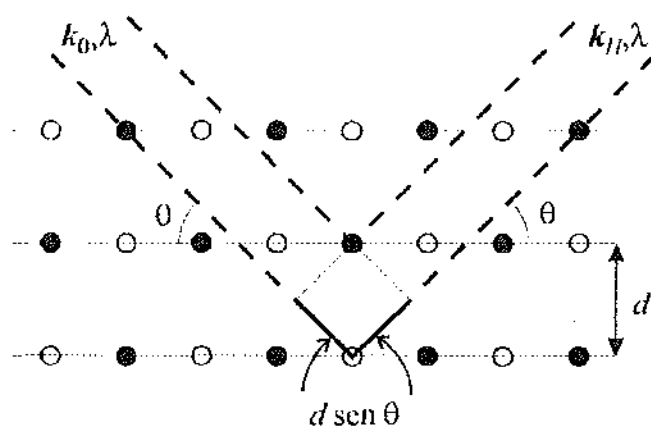


Figura A.1. Representación esquemática de la ley de Bragg.

Podemos agrupar los puntos de la red en un conjunto de planos paralelos entre sí separados una distancia d que llamaremos planos de reflexión. Supongamos ahora que un haz de rayos X con una longitud de onda λ incide sobre el medio cristalino con un ángulo θ y que cada punto de la red reemite la radiación con la misma longitud de onda. Cada una de las ondas emitidas por cada punto de la red interfieren entre sí, y la amplitud de la onda total resultante tomará el valor máximo cuando todas las ondas interfieran constructivamente (estén en fase). Esta condición se cumple cuando la diferencia en el camino óptico recorrido por cada onda es un número entero n de veces la longitud de onda λ de la radiación, es decir,

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

expresión conocida como ley de Bragg, donde θ_B es el ángulo de Bragg y n se denomina orden de la reflexión. El sentido físico de n es el siguiente: consideremos una distancia interplanar d concreta y escojamos un plano de referencia. Si $n=0$, sólo los átomos pertenecientes al plano de referencia cumplen la condición de Bragg; si $n=1$, la condición de Bragg se cumple entre los átomos del plano de referencia y el plano contiguo; si $n=2$, la difracción se produce entre el plano de referencia y otro a una distancia $2d$; y así sucesivamente. La ley de Bragg se enuncia también a menudo como

$$2d' \sin \theta_B = \lambda \quad (\text{A.2})$$

donde $d' = d/n$. En las dos expresiones de la ley de Bragg queda por conocer el valor de la distancia d . En cristales con simetría cúbica d se calcula como

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{A.3})$$

siendo a la constante de red del material y h , k , y l los índices de Miller de los planos de reflexión. Con todo, se ha usado la expresión (A.1) en todo el texto.

La ley de Bragg proporciona una interesante relación entre la longitud de onda de la radiación y la distancia interplanar. Obviamente debe cumplirse que $\sin \theta_b \leq 1$, luego

$$\lambda \leq \frac{2d}{n} \quad (\text{A.4})$$

condición que impone un límite a la longitud de onda de la radiación utilizada.

La interpretación de Bragg tiene algunos serios inconvenientes. En primer lugar, no tiene en cuenta la interacción entre la onda de rayos X y el medio. La radiación difractada mantiene la misma longitud de onda que la incidente, vulnerándose claramente el principio de conservación de la energía. Por otra parte, predice un valor exacto del ángulo de Bragg, debido a que se considera la red cristalina como una distribución de puntos ideales. Si consideramos que un sólido cristalino está formado en realidad por una distribución de átomos o moléculas, con un determinado tamaño y una determinada distribución de carga electrónica, es lógico intuir que la condición de Bragg se debe cumplir en un margen angular muy estrecho pero no nulo.

A.3 UN POCO DE TERMINOLOGÍA

Es un buen momento para establecer parte de la terminología empleada en este trabajo.

Denominaremos haz u onda incidente a la radiación que llega hasta el medio cristalino, y haz u onda difractada a la emitida por el medio mediante difracción. Las direcciones de los haces incidente y difractado están determinadas por los vectores correspondientes. Los planos de la red que intervienen en la difracción se denominan planos de reflexión. El vector perpendicular a los planos de reflexión es el vector de difracción. El plano formado por los vectores incidente y difractado y el vector de difracción se llama plano de difracción. Obsérvese que se utiliza el término *reflexión* habitualmente, cuando la difracción es un fenómeno distinto de la reflexión. En realidad, se habla de reflexión cuando el haz incidente y el difractado aparecen en la misma cara del material, lo que también se denomina caso de Bragg. Si el haz difractado atraviesa el material y aparece en la cara opuesta a la del haz incidente, entonces se habla de transmisión o caso de Laue.

Ajustando la geometría del experimento se pueden escoger tanto los planos de reflexión del material como el orden de la reflexión. Se ha desarrollado por ello una terminología que permite designar unívocamente ambos parámetros. Así, se habla de la reflexión $nh\ nk\ nl$, donde n es el orden de la reflexión y h , k y l son los índices de Miller del conjunto de planos de reflexión. Es curioso observar que el vector de difracción, perpendicular a los planos $\{hkl\}$, tiene coordenadas (h,k,l) . Por ejemplo, la reflexión 004 es la reflexión de orden 4 producida por planos $\{001\}$ con un vector de difracción $(0,0,1)$; o la reflexión 113 es la reflexión de orden 1 de los planos $\{113\}$ con vector de difracción $(1,1,3)$.

Se dice que una reflexión es simétrica cuando los planos de reflexión son paralelos a la superficie de la muestra. Esto equivale a decir que el vector de difracción es perpendicular a la superficie de la muestra. Un ejemplo sería la reflexión 022 sobre un sustrato (011). En caso contrario, la reflexión es asimétrica, como la reflexión 224 sobre un sustrato (111). A menudo el sustrato no está orientado exactamente según una orientación determinada, sino alejado de ella unos pocos grados. En este caso no se puede hablar de reflexiones simétricas estrictamente, sino que todas las reflexiones serían asimétricas en mayor o menor grado. Sin embargo, se mantiene esta designación por simplicidad.

A.4 ECUACIONES DE LAUE

Laue desarrolló un método para interpretar la difracción de rayos X que permite una introducción al importante concepto de red recíproca de un cristal. Al igual que en el apartado A.2, imaginemos un medio cristalino representado por una distribución periódica tridimensional de puntos. Supongamos que una onda plana incide sobre esta red cristalina. La onda plana viene dada por

$$E_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.5})$$

donde E_0 representa la amplitud de la onda, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, siendo ν_0 la frecuencia, \mathbf{k}_0 es el vector de la onda incidente y \mathbf{r} es el vector de posición respecto del origen O. El vector de la onda incidente vale $\mathbf{k}_0 = (1/\lambda)\mathbf{u}_0$, siendo λ la longitud de onda de la radiación y \mathbf{u}_0 el vector unitario de dirección. Supondremos que la posición de un átomo cualquiera de la red se define mediante su vector de posición \mathbf{r}' , tal y como se ilustra en la Figura A.2.

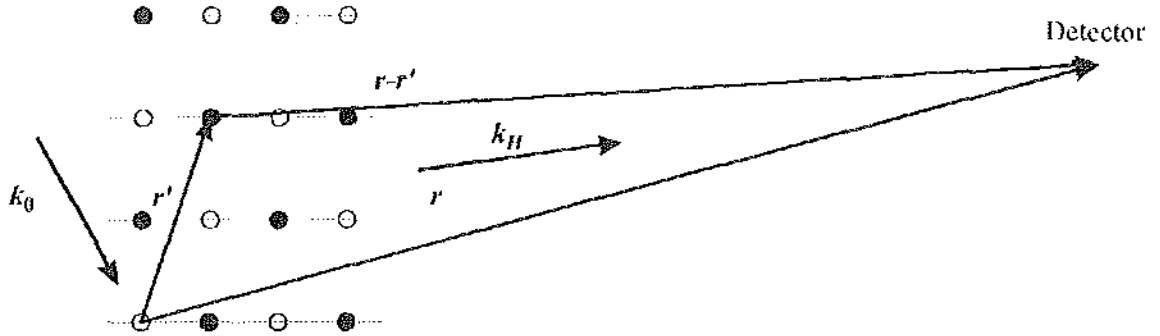


Figura A.2. Representación de la red cristalina y de los vectores que definen la dirección de difracción.

La expresión de la onda plana en cada átomo es, por tanto, $E_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}')$. Cada átomo emite una onda esférica con la misma fase que la excitación y con un vector de onda $\mathbf{k}_H = (1/\lambda)\mathbf{u}_H$, donde \mathbf{u}_H es el vector unitario de dirección de la onda difractada. En un punto arbitrario \mathbf{r} la amplitud de la onda será

$$E_0' \exp(i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}') \exp[i2\pi \mathbf{k}_H \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \exp(-i\omega_0 t) \quad (\text{A.6})$$

donde $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ es el vector que va desde el átomo situado en \mathbf{r}' hasta el punto \mathbf{r} . A una distancia suficientemente grande podemos suponer que todos los vectores \mathbf{k}_H son paralelos, por lo que la onda resultante se puede expresar como

$$E_0' \exp(i2\pi \mathbf{k}_H \cdot \mathbf{r}) \sum_{\forall \mathbf{r}'} \exp[i2\pi (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_H) \cdot \mathbf{r}'] \quad (\text{A.7})$$

donde el sumatorio se extiende a todos los átomos del cristal y se ha eliminado la dependencia temporal por sencillez. La red cristalina se puede representar mediante una función $f(\mathbf{r})$ tal que tome un valor nulo en todos los puntos excepto en los nodos de la red. La expresión anterior se puede escribir incluyendo esta función de la forma

$$E_0' \exp(i2\pi \mathbf{k}_H \cdot \mathbf{r}) \int_{\forall \mathbf{r}'} f(\mathbf{r}') \exp[i2\pi (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_H) \cdot \mathbf{r}'] d\mathbf{r}' \quad (\text{A.8})$$

Denominaremos $\Delta \mathbf{k}$ al vector diferencia $\mathbf{k}_H - \mathbf{k}_0$, con lo que la amplitud resultante toma la siguiente expresión

$$E_0' \exp(i2\pi \mathbf{k}_H \cdot \mathbf{r}) \int_{\forall \mathbf{r}'} f(\mathbf{r}') \exp[-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'] d\mathbf{r}' \quad (\text{A.9})$$

La amplitud tomará su valor máximo cuando se cumpla que

$$2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}' = 2\pi n \quad (\text{A.10})$$

donde n es un número entero. La condición (A.10) se puede descomponer de la forma

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} &= h \\
 \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} &= k \\
 \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} &= l
 \end{aligned}
 \tag{A.11}$$

donde \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son vectores de la celdilla unidad paralelos a las direcciones cristalográficas, con lo que cualquier vector \mathbf{r}' se puede expresar como $\mathbf{r}' = m\mathbf{a} + p\mathbf{b} + q\mathbf{c}$. El sistema de ecuaciones (A.11) se denomina ecuaciones de Laue y, al igual que la ley de Bragg, determina las direcciones en las que puede ocurrir la difracción.

A.5 LA RED RECÍPROCA

Las ecuaciones de Laue indican que la difracción se produce cuando las componentes del vector $\Delta \mathbf{k}$ según los ejes cristalográficos son inversamente proporcionales a la dimensión correspondiente de la celdilla unidad del cristal. Esta idea lleva a manejar una nueva celdilla unidad cuyas dimensiones sean $1/|\mathbf{a}|$, $1/|\mathbf{b}|$ y $1/|\mathbf{c}|$, que coincide con la celdilla unidad de la red recíproca. La red recíproca es una representación biunívoca de la red real, de manera que mediante una transformación sencilla cualquier vector (o punto) de la red real puede transformarse en su vector (o punto) recíproco y viceversa. Las ecuaciones que permiten la transformación entre la red real definida por los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} y la red recíproca definida por los vectores \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} son

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{B} = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{C} = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}
 \tag{A.12}$$

Los vectores \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} son ortogonales siempre que \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} lo sean. Haciendo uso de esta nueva notación, podemos escribir las ecuaciones de Laue en una forma muy sencilla

$$\Delta \mathbf{k} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}
 \tag{A.13}$$

Esta nueva forma de las ecuaciones de Laue nos indica que sólo tiene lugar la difracción cuando la diferencia entre los vectores de las ondas incidente y difractada es un vector de la red recíproca del cristal, es decir, cuando $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{B}_H$ donde \mathbf{B}_H es un vector de la red recíproca.

A.6 LA ESFERA DE REFLEXIÓN

La idea de Bragg de representar el fenómeno de difracción como la reflexión del haz incidente en los planos de la red es muy sencilla, pero en general es más interesante pensar en el contexto de la red recíproca y observar la difracción como una construcción

geométrica de los vectores de difracción correspondientes a una determinada dirección de incidencia y una longitud de onda dada [Ewald, 1969]. La figura A.3 representa una sección de la red recíproca con origen en el punto O. El punto P se ha elegido de tal forma que la línea PO coincide en dirección y magnitud con el vector de incidencia k_0 . Puesto que se debe cumplir que $|k_H| = |k_0| = 1/\lambda$, podemos representar el vector k_H como el radio vector de una esfera de radio $1/\lambda$ con centro en el punto P. Esta esfera, que obviamente pasa por el punto O, se denomina esfera de reflexión. De acuerdo a las ecuaciones de Laue los vectores k_0 , k_H y B_H forman un triángulo. Por lo tanto, el extremo de cualquier vector B_H que cumpla las ecuaciones de Laue debe caer sobre la esfera de reflexión.

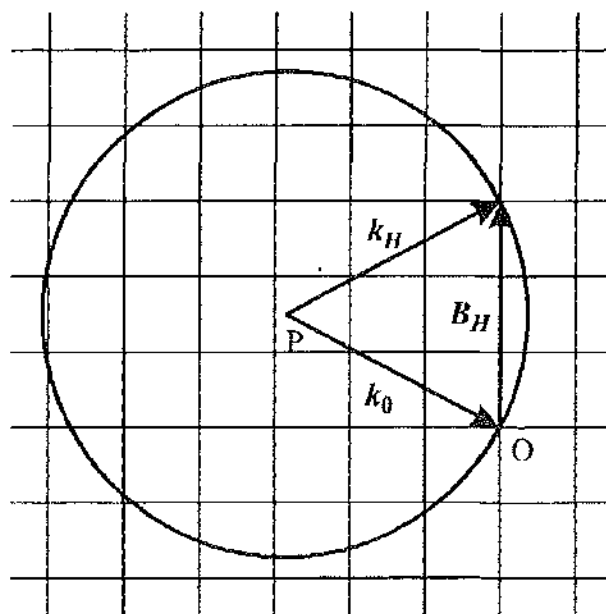


Figura A.3. Representación de la esfera de reflexión en la red recíproca.

En general, la esfera de reflexión no toca ningún punto de la red recíproca para un vector k_0 arbitrario. Para satisfacer la ecuación de Laue y obtener un máximo de difracción es necesario ajustar λ o la dirección de incidencia de tal forma que uno o más de los puntos de la red recíproca además de O caigan sobre la esfera de reflexión. Como el vector k_0 se puede descomponer en sus tres componentes escalares, hay tres grados de libertad a la hora de modificar las condiciones experimentales para satisfacer la ecuación de Laue [Zachariasen, 1945]. En nuestro caso estamos interesados en el método del cristal rotatorio, en el que λ es fija y únicamente se cambia el ángulo de incidencia del haz respecto a los planos de reflexión. En el método de Laue, por el contrario, la dirección de difracción es fija y se modifica λ .

APÉNDICE B

EFFECTOS INSTRUMENTALES EN DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN

B.1 INTRODUCCIÓN

Este apéndice recoge un aspecto fundamental de la difracción de rayos X de alta resolución como son los efectos instrumentales. En primer lugar, se resumen las técnicas que permiten obtener un haz de rayos X monocromático y colimado, adecuado para caracterizar estructuras epitaxiales. Después, se repasan los distintos problemas de tipo instrumental que aparecen en la difracción de alta resolución, y se dan algunas pistas para identificar su presencia en un difractograma experimental e intentar minimizar sus perjuicios. El apéndice en su conjunto sirve como complemento del capítulo 4 e intenta facilitar la comprensión de los resultados experimentales del capítulo 5.

B.2 TÉCNICAS DE ACONDICIONAMIENTO DEL HAZ

En este apartado describiremos las técnicas que permiten acondicionar el haz de rayos X emitido por la fuente para obtener un haz útil para la caracterización de estructuras epitaxiales.

B.2.1 INTERPRETACIÓN DE DUMOND

DuMond [DuMond, 1937] contribuyó notablemente al desarrollo de las técnicas de difracción de rayos X al describir de una forma muy intuitiva la utilización de varias reflexiones sobre cristales de gran calidad como método de mejora de las características espectrales de un haz de rayos X. Su trabajo, escrito en 1937, impresiona por su claridad, anticipación y capacidad de utilizar fenómenos físicos con una visión ingenieril del problema.

Según se describe en el apéndice A, la ley de Bragg relaciona la longitud de onda λ del haz de rayos X y el ángulo de incidencia θ para el cual se obtiene un haz difractado

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{B.1})$$

donde d es la separación entre los planos de reflexión y n es el orden de la reflexión. Si suponemos que tanto θ como λ pueden ser modificadas, se puede representar la ley de Bragg como un conjunto de curvas que determinan los valores de las variables independientes θ y λ para las cuales la intensidad difractada no es nula, como se ilustra en la figura B.1. En este caso, el orden de la reflexión n sería un parámetro fijo en cada línea.

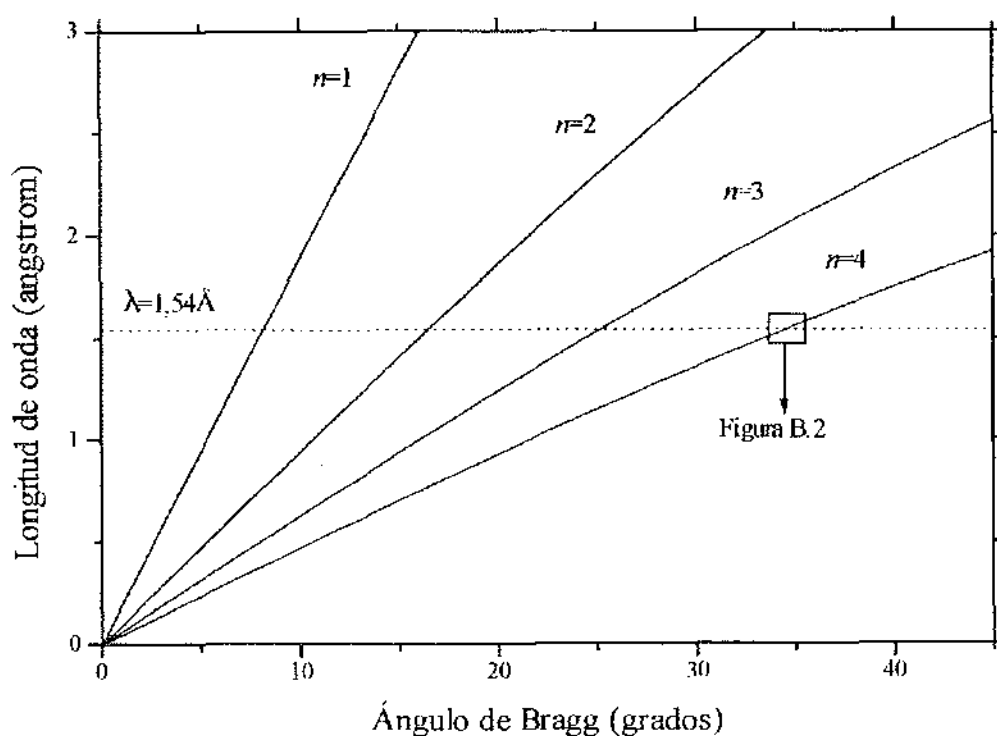


Figura B.1. Diagrama de DuMond representando la ley de Bragg.

Para cada valor del orden n , el diagrama de DuMond establece la dependencia entre la longitud de onda y el ángulo de Bragg de la reflexión. Cada curva representa la distribución de intensidad difractada por el cristal y debería entenderse como la vista en planta de una función tridimensional de reflectividad $R(\theta, \lambda)$. Si recordamos una de las consecuencias fundamentales de la teoría dinámica (ver el apartado 2.4), la anchura de la curva de reflectividad de un cristal es finita. La reflectividad toma su valor máximo en los puntos definidos por las curvas de la figura B.1, pero también toma un valor no nulo (aunque muy pequeño) fuera de ellas.

En un experimento de difracción normal se mantiene constante la longitud de onda de la radiación y se varía el ángulo de incidencia. En la figura B.1 esto equivaldría a intersectar las curvas con un plano de longitud de onda λ constante. Según sabemos por la teoría dinámica, dicha sección debe dar lugar al espectro de difracción característico del cristal, que tiene el aspecto del de la figura B.2.

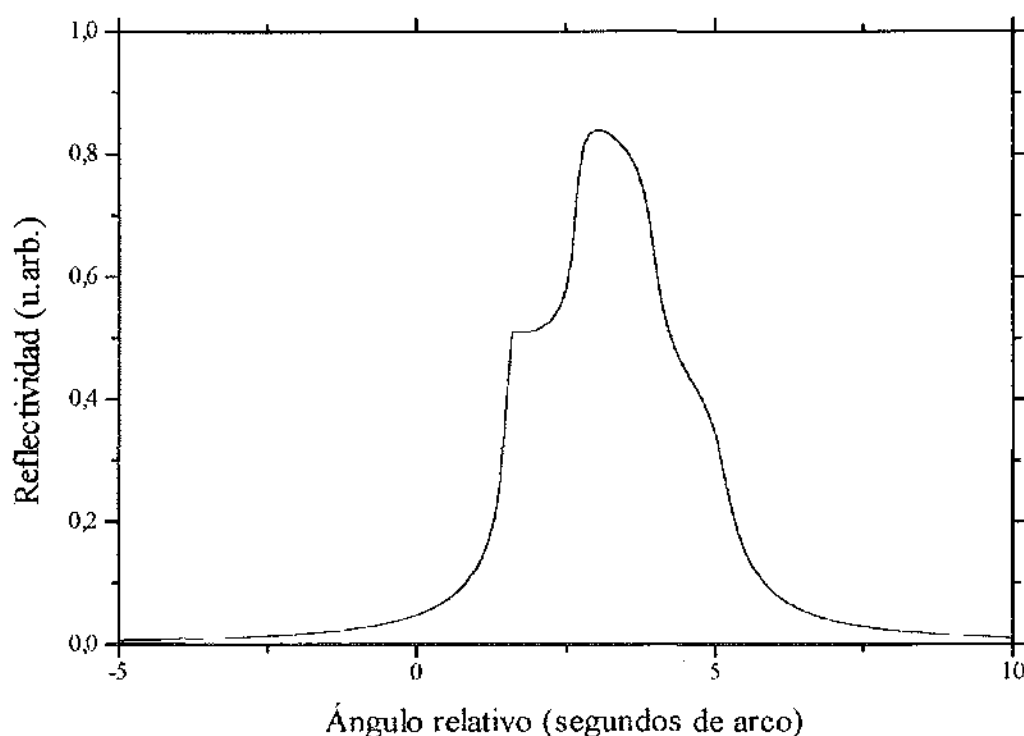


Figura B.2. Reflexión 004 de un cristal de silicio según la teoría dinámica ($\lambda = 1,54\text{\AA}$, polarización aleatoria).

La figura B.2 pone de manifiesto que cada curva en un diagrama de DuMond tiene una anchura intrínseca fijada por la teoría dinámica. El objetivo de este apartado es la

descripción de las técnicas de acondicionamiento del haz. A partir de ahora utilizaremos el diagrama de DuMond como herramienta para comprender mejor dichas técnicas.

B.2.2 DOS CRISTALES EN GEOMETRÍA ANTIPARALELA

Supongamos que tenemos dos cristales del mismo material dispuestos según la figura B.3, en los que se refleja consecutivamente un haz de rayos X, cumpliéndose la condición de Bragg en ambos. Esta disposición se denomina geometría antiparalela y se denota mediante $(+n, +n)$

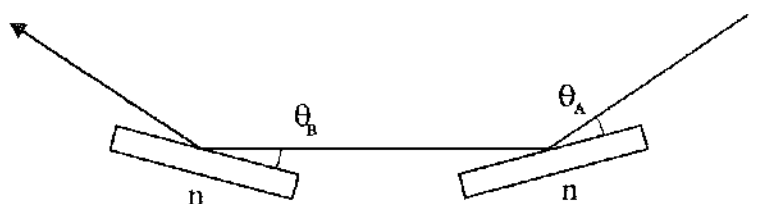


Figura B.3. Geometría antiparalela.

Cada cristal dará lugar a un diagrama de DuMond idéntico exceptuando que, cuando el ángulo de incidencia del haz sobre el primer cristal θ_A aumenta, disminuye en igual medida el ángulo de incidencia sobre el segundo cristal θ_B . Podemos definir por tanto $\theta_B = \omega - \theta_A$, siendo ω el ángulo de desviación de los dos cristales respecto a la posición teórica de Bragg, y representar los diagramas de DuMond de los dos cristales sobre un mismo diagrama, invirtiendo las abscisas del cristal B, como se muestra en la figura B.4.

En este diagrama, cambiar el ángulo ω equivale a desplazar el conjunto de curvas B respecto al conjunto A paralelamente al eje de abscisas. El área de intersección de las curvas A y B determina las condiciones en las que habría un haz difractado después de que el haz incidente se haya reflejado en A y en B. Si tenemos que en cuenta que la longitud de onda λ es normalmente un parámetro fijo, la sección del *volumen* de reflectividad limitado por las curvas de intensidad de los cristales A y B con un plano de traza paralela al eje de las abscisas (con una longitud de onda constante) determina el perfil de intensidad del haz resultante de las dos reflexiones. La intensidad total reflejada por los dos cristales es igual a la integral del área encerrada por dicho perfil de intensidad. Hemos supuesto, por tanto, que el haz es monocromático, cuando en realidad tiene una determinada anchura espectral. Esto implica una dificultad añadida en el cálculo del perfil de reflectividad resultante que no tendremos en cuenta para simplificar el problema.

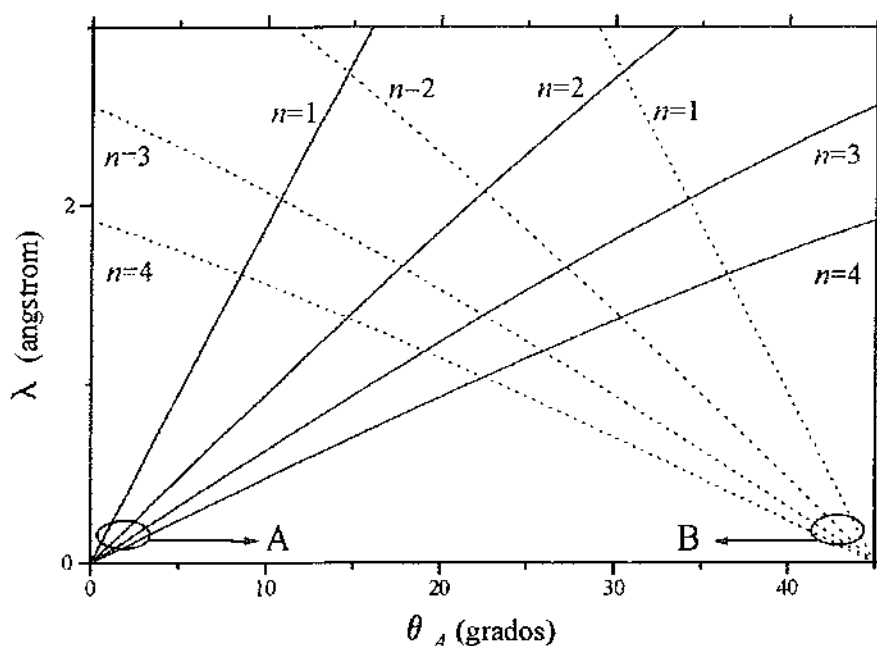


Figura B.4. Diagrama de DuMond de dos cristales en posición antiparalela.

Si desplazamos ligeramente la curva de reflectividad del cristal B respecto a la del A, se observa que la reflectividad resultante adopta distintos perfiles, con distintas intensidades máximas y anchuras. La figura B.5 muestra varios ejemplos para distintos valores de desplazamiento. Cuando los cristales están situados en la posición de Bragg cinemática ($\omega=0''$), el punto de máxima reflectividad no coincide con el ángulo de Bragg θ_B del cristal (observar las curvas A y B de la figura), y la superposición de los perfiles tiene lugar en las colas de reflectividad. Esto hace que la curva de reflectividad resultante sea muy poco intensa y apenas se aprecie en la figura. Al separar simultáneamente ambos cristales de la posición θ_B exacta, empiezan a solaparse las regiones de reflectividad alta de cada cristal y la reflectividad resultante aumenta. En la posición $\omega=7,2''$ el solapamiento es aún pequeño, pero en $\omega=12,8''$ la reflectividad toma un valor apreciable.

Curiosamente, a pesar de la asimetría de las dos curvas de reflectividad, la curva resultante es simétrica. El procedimiento descrito permite modificar a voluntad la intensidad y la anchura del perfil de reflectividad resultante, propiedad aprovechada por los difractómetros de alta resolución actuales.

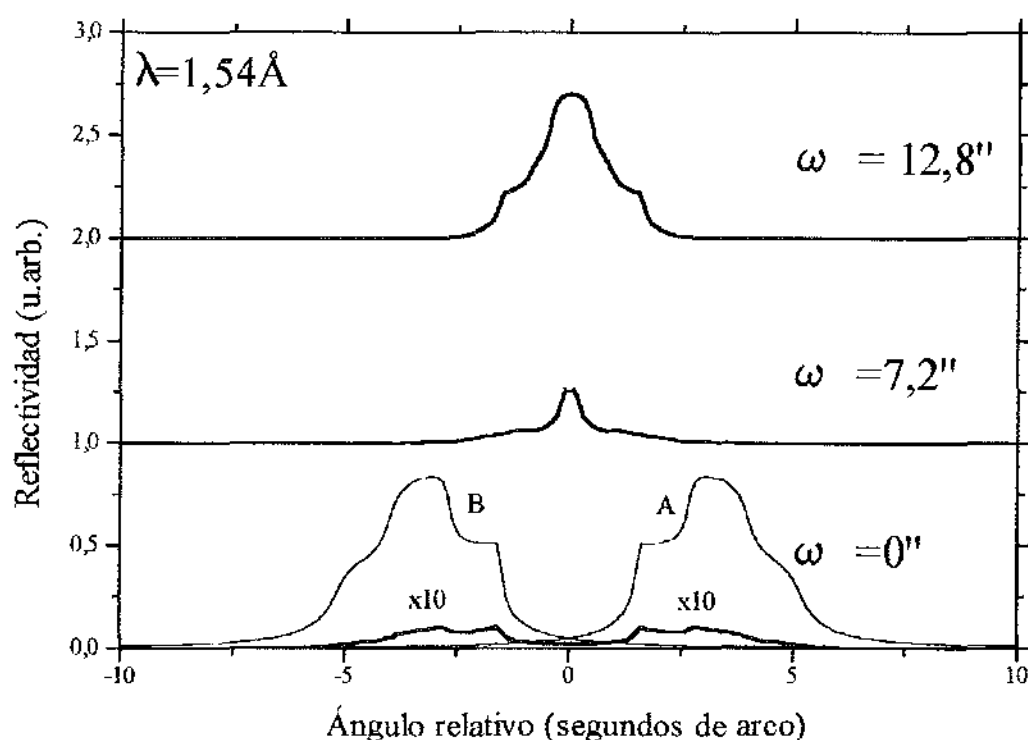


Figura B.5. Curvas de reflectividad resultantes de la geometría antiparalela con distintas orientaciones entre los cristales. Las curvas se han desplazado verticalmente por claridad.

B.2.3 DOS CRISTALES EN GEOMETRÍA PARALELA

Estudiaremos en este caso la configuración representada en la figura B.6, que se denomina geometría paralela (+n,-n).

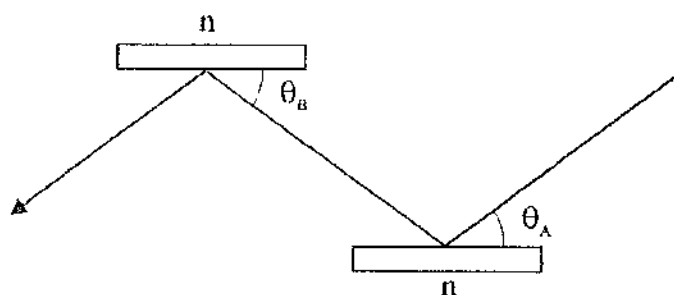


Figura B.6. Representación de la geometría paralela.

En este caso, al aumentar el ángulo de incidencia θ_A sobre el primer cristal, aumenta en la misma cantidad el ángulo de incidencia θ_B sobre el segundo cristal. Los diagramas de DuMond se pueden superponer directamente al coincidir el sentido de las abscisas, como se

muestra en la figura B.7. En esta figura se ha supuesto una desorientación de 2° entre los dos cristales para poder distinguir las curvas de DuMond de cada uno.

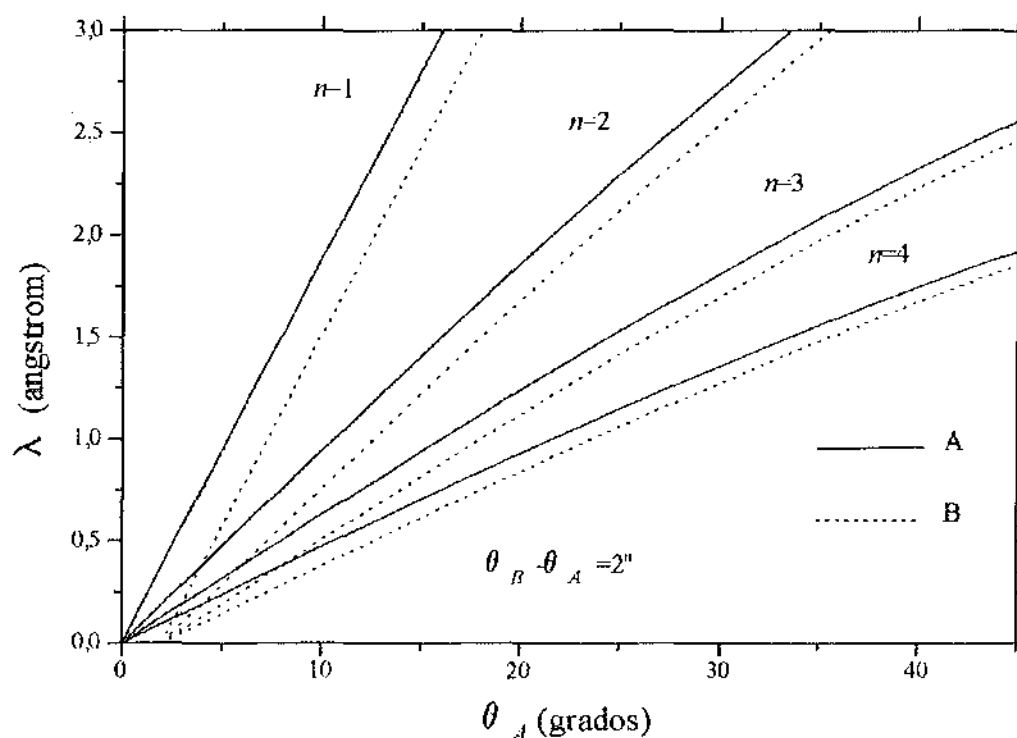


Figura B.7. Diagrama de DuMond de la geometría paralela.

Análogamente a la geometría antiparalela, al cambiar el ángulo relativo entre los dos cristales se desplazan los diagramas de DuMond entre sí. En la figura B.7 se comprueba que las curvas A y B se superpondrían exactamente si los dos cristales fueran perfectamente paralelos entre sí. El perfil del haz resultante sería, en el caso de paralelismo exacto, igual al producto de los perfiles A y B, y la intensidad total reflejada por el conjunto sería igual de nuevo al valor de la integral del área encerrada por el perfil resultante.

Si observamos el perfil de reflectividad resultante cuando los cristales A y B son exactamente paralelos, mostrado en la figura B.8, vemos que los valores en la zona de reflectividad cercana a la unidad del perfil resultante no han disminuido mucho respecto a los de las curvas de los dos cristales, debido a que tienen un valor cercano a la unidad. Por el contrario, en las colas del pico fuera de la zona de reflectividad casi total, la reflectividad ha disminuido drásticamente puesto que tomaba valores mucho menores que la unidad. Por lo tanto, el perfil resultante está más limitado angularmente que los perfiles de partida.

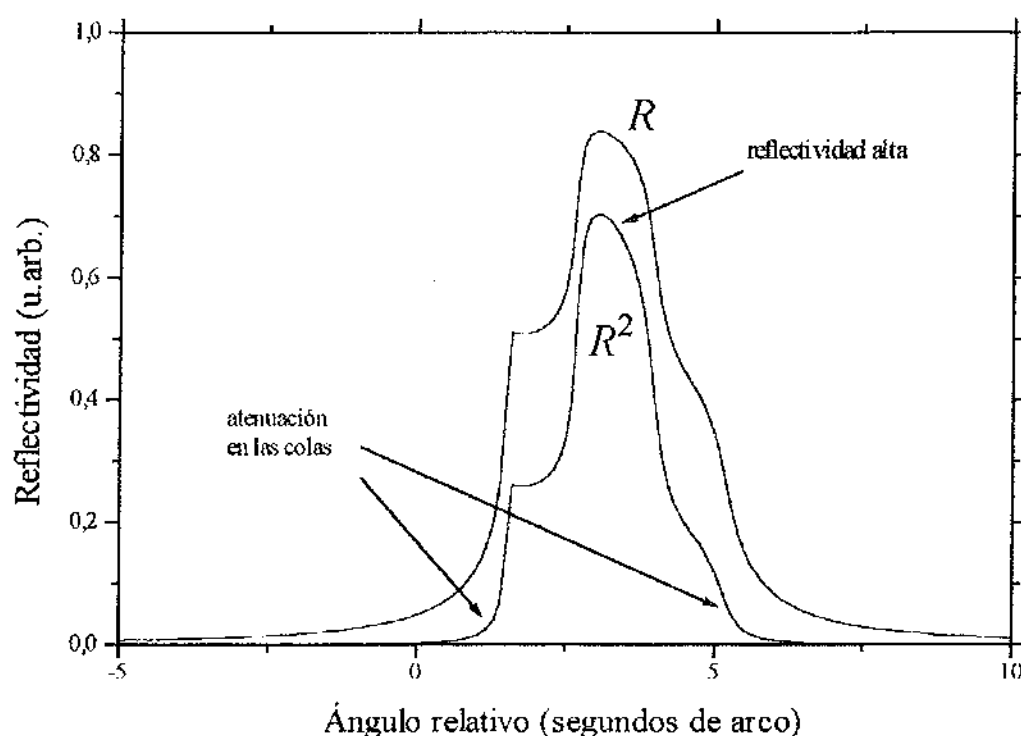


Figura B.8. Curva de reflectividad resultante de dos cristales de silicio en geometría paralela exacta ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, reflexión 004, polarización aleatoria).

B.2.4 TÉCNICAS DE COLIMACIÓN Y MONOCROMACIÓN DE UN HAZ DE RAYOS X

Las geometrías antiparalela y paralela son los bloques elementales sobre los que se basa cualquier técnica de acondicionamiento del haz. En este apartado se presentan varios procedimientos que permiten obtener un haz útil para el estudio de estructuras epitaxiales [Tanner, 1993] [Bartels, 1983]. Estos procedimientos se muestran ordenados de forma que cada uno supone una evolución del anterior.

Según se describe en el capítulo 4, el tubo de rayos X genera un determinado espectro de emisión con algunas líneas más intensas como, por ejemplo, las líneas $K\alpha_{1,2}$ del cobre. En los difractómetros primitivos el espectro de emisión de la fuente incidía directamente sobre la muestra después de pasar por un conjunto de colimadores y rendijas. Esto producía dos serios inconvenientes:

- ❶ Se superponían los perfiles de difracción de cada una de las líneas de emisión, dificultando mucho la identificación de los picos de difracción.

- ② La anchura espectral de cada línea de emisión era mayor, a menudo, que algunos detalles de interés del difractograma, haciendo imposible su estudio.

Cuando empezaron a desarrollarse las técnicas de crecimiento de AlGaAs sobre GaAs, debido a la semejanza de las constantes de red de estos dos materiales, los picos de difracción del AlGaAs aparecían muy cercanos al pico del sustrato de GaAs [Bartels, 1978, 1979, 1983]. Los inconvenientes descritos en los puntos anteriores exigían el desarrollo de un difractómetro de alta resolución cuyo haz constara de una única línea de emisión y con una anchura mínima e independiente del tamaño de las rendijas utilizadas. El avance de las industrias micro y optoelectrónica forzó el desarrollo del difractómetro de doble cristal, en el que el haz emitido por el tubo se hace incidir primero sobre un cristal de referencia de gran calidad cristalina antes de alcanzar la muestra. Ambos cristales son de la misma composición y se disponen en geometría paralela, como se muestra en la figura B.9.

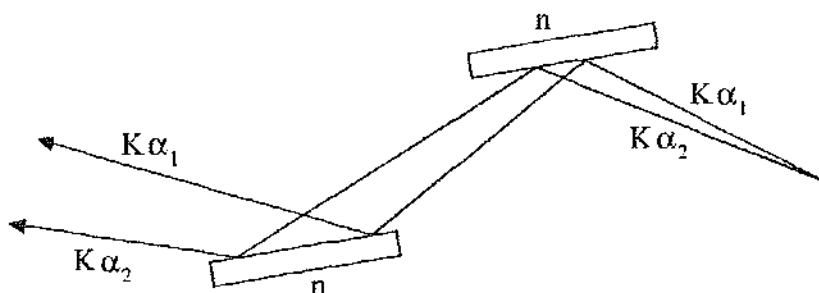


Figura B.9. Esquema de un difractómetro de doble cristal.

Supongamos que el haz emitido por el tubo atraviesa un colimador y que sobre el cristal de referencia inciden únicamente las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. Cuando ambos cristales están perfectamente paralelos, si la condición de Bragg se cumple en el cristal de referencia, también se cumple en la muestra y se obtiene un pico de difracción por cada línea. La curva de reflectividad resultante para cada línea será parecida a la de la figura B.8. Por lo tanto, la geometría paralela no actúa como un monocromador, puesto que permite el paso de distintas longitudes de onda dependiendo de la apertura angular del colimador. Sin embargo, la condición de Bragg en los dos cristales se cumple sólo para un margen de ángulos de incidencia mínimo (del orden de 15 segundos de arco), funcionando como un colimador de alta resolución. La geometría paralela separa también espacialmente el doblete $K\alpha_{1,2}$ puesto que el ángulo de salida de cada línea tras la muestra es distinto. Colocando una rendija estrecha en la posición adecuada, se puede permitir el paso de una u otra línea.

Hasta aquí se ha considerado que el cristal de referencia es de la misma composición que la muestra. Este supuesto es incómodo y caro desde un punto de vista práctico, porque exige tener una colección de cristales de referencia de alta calidad iguales a las muestras que se desee analizar. Se puede intentar utilizar un cristal de referencia fijo independientemente de la muestra, según la figura B.10.

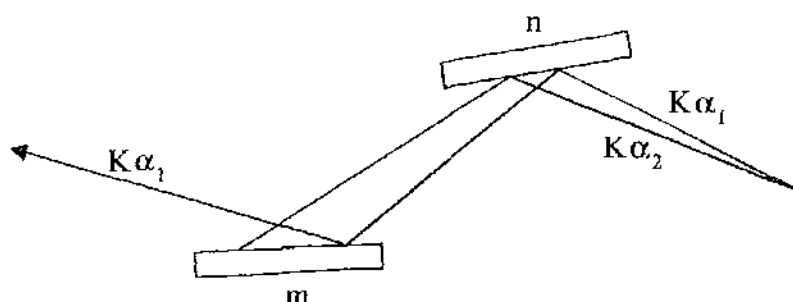


Figura B.10. Difractómetro de doble cristal con un cristal de referencia de distinta composición que la muestra.

En este caso los cristales no son perfectamente paralelos entre sí. Si se cumple la condición de Bragg en cada cristal para una de las líneas, la $K\alpha_1$ por ejemplo, no se cumple para la otra. Sin embargo, las curvas de reflectividad de cada cristal son distintas y esto hace que la divergencia angular del haz resultante aumente respecto al caso anterior. En este caso distintas longitudes de onda satisfacen la condición de Bragg a ángulos distintos de la muestra respecto al cristal de referencia.

La geometría paralela con dos cristales de la misma composición se denota mediante $(+n,-n)$, mientras que la geometría paralela con cristales de distinta composición se designa mediante $(+n,-m)$.

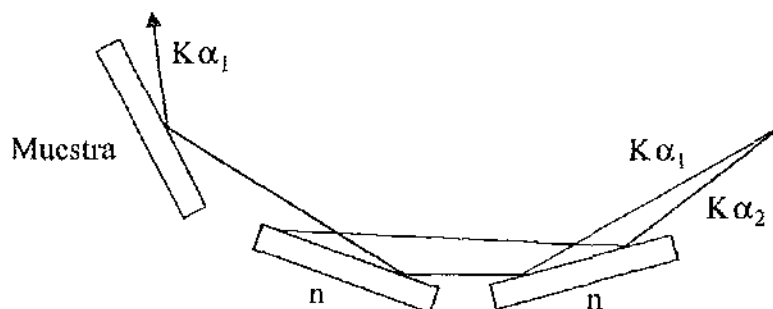


Figura B.11. Utilización de dos cristales de referencia en geometría $(+n,-n,+m)$.

Como conclusión de lo visto hasta ahora podemos decir que la geometría $(+n,-n)$ produce una divergencia angular mínima pero no monocromatiza el haz, mientras que la geometría $(+n,-m)$ permite monocromatizar el haz pero no limita la divergencia angular. Interesa por tanto un procedimiento que monocromatice el haz y no empeore la divergencia angular. En la figura B.11 se han empleado dos cristales de referencia en geometría antiparalela $(+n,+n)$. El primer cristal produce un haz de divergencia angular pequeña pero no elimina las distintas componentes espectrales. A continuación, sólo una banda muy estrecha de longitudes de onda próximas a $K\alpha_1$ satisfará la condición de Bragg en el segundo cristal, mientras que la línea $K\alpha_2$ se elimina por completo al incidir con un ángulo distinto al de Bragg. El resultado del conjunto es un haz de anchura espectral y divergencia angular limitada por la anchura intrínseca de la reflexión. El gran inconveniente de este método es que el haz acondicionado retrocede hacia la fuente, dificultando mucho el diseño de difractómetros prácticos.

Para impedir este último inconveniente se pueden incluir nuevas reflexiones en la óptica acondicionadora. Un ejemplo se muestra en la figura B.12.

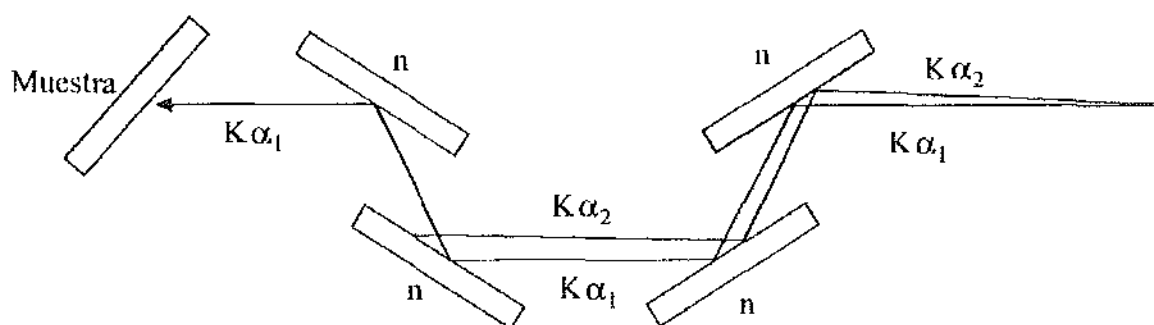


Figura B.12. Combinación de geometrías $(+n,-n)$ y $(+n,+n)$.

El primer conjunto de referencia está formado por dos cristales en geometría $(+n,-n)$ perfectamente paralelos. Este conjunto proporciona un haz con divergencia angular limitada por la anchura de la curva de reflectividad del material. El haz resultante contiene todavía distintas componentes espectrales. El ángulo de incidencia sobre el tercer cristal se ajusta de forma que sólo la línea $K\alpha_1$ (la más intensa) cumpla la condición de Bragg. El resto de las componentes espectrales no producen intensidad difractada, por lo que el haz se monocromatiza. Se debe observar que el tercer cristal forma una geometría $(+n,+n)$ con el segundo. El cuarto cristal es paralelo al tercero y cumple dos funciones: devuelve el haz a la dirección inicial, lo que facilita la construcción del difractómetro y la alineación previa entre la fuente, la óptica acondicionadora y el detector, y disminuye las colas de la curva de

reflectividad resultante, como se vio en la figura B.8. El conjunto de la óptica acondicionadora o primaria forma una geometría (+n,-n,-n,+n).

Los difractómetros más modernos utilizan un método de reflexiones múltiples basado en el descrito anteriormente. En estos difractómetros la óptica primaria está formada por dos bloques de germanio o silicio en los que se han torneado dos ranuras rectangulares o canales siguiendo alguna orientación cristalográfica concreta. Estos bloques se denominan colimadores de canal. Un ejemplo se muestra en la figura B.13.

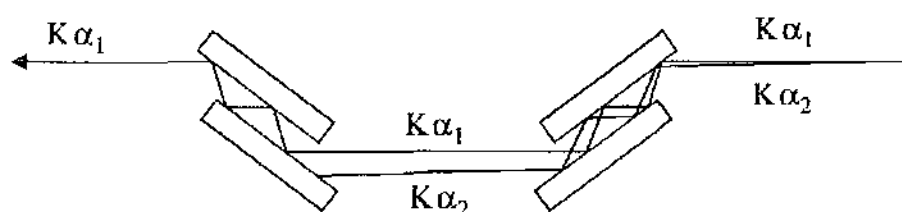


Figura B.13. Óptica primaria basada en reflexiones múltiples en colimadores de canal.

En cada canal el haz experimenta dos o cuatro reflexiones, en función de los planos de reflexión utilizados. Las múltiples reflexiones reducen drásticamente las colas de la curva de reflectividad resultante, limitando la divergencia angular. La orientación entre los dos colimadores de canal se escoge de forma que sólo la línea $K\alpha_1$ logre atravesar el conjunto y llegue hasta la muestra. La selección del material y los planos de reflexión dentro del canal se realiza en función del compromiso entre la intensidad del haz resultante y su divergencia angular. Como se verá en posteriores apartados, la resolución angular de este tipo de ópticas es superior incluso que la anchura de los picos de difracción de los sustratos empleados en la industria optoelectrónica. La principal limitación está en la mosaicidad del cristal empleado para construir los colimadores de canal y en la resolución de los goniómetros del difractómetro durante la alineación de la óptica.

B.3 EFECTOS INSTRUMENTALES EN LA MEDIDA DE DIFRACTOGRAMAS DE ALTA RESOLUCIÓN

En este apartado se profundiza en algunos aspectos relacionados con los efectos instrumentales y de medida que dificultan la interpretación de los difractogramas experimentales. Excepto cuando se indique lo contrario, todos los problemas están particularizados para el difractómetro D^3 .

B.3.1 CONCEPTO DE ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL

Un difractograma de rayos X teórico, calculado según se describió en el capítulo 3, no incluye ningún efecto instrumental. Como tal consideraremos aquí cualquier perturbación en la medida de un perfil de difracción debida a las características del sistema de medida (el difractómetro) o al método empleado para su obtención. La teoría de la difracción contenida en el capítulo 3 permitía obtener el perfil de difracción de una estructura multicapa concreta, pero no tiene en cuenta la influencia del equipo de medida utilizado ni las diferencias entre un experimento real y las condiciones ideales de medida. Allí se consideraba que el haz incidente es totalmente monocromático y que está formado por un conjunto de ondas planas con radio de curvatura infinito. Sin embargo, en un experimento real el haz incidente no es monocromático ni está formado por ondas planas. El resultado de medir una muestra determinada con un haz no ideal es el ensanchamiento del perfil de difracción respecto a lo predicho por la teoría. Debido a este ensanchamiento algunos detalles del difractograma pueden desaparecer o perder nitidez. El difractograma experimental difiere por lo tanto del ideal, y es conveniente conocer de qué forma intervienen unas determinadas condiciones experimentales en el ensanchamiento del difractograma real.

Sea $f(y)$ el perfil que se obtendría en un experimento ideal sin efectos instrumentales y denominemos $g(z)$ la curva que representa únicamente el ensanchamiento instrumental. La curva $g(z)$ se obtiene al medir una muestra estándar perfectamente conocida. El difractograma $h(x)$ obtenido al medir una muestra cualquiera e incluyendo el ensanchamiento instrumental se calcula según [Warren, 1990]

$$h(x) = \frac{1}{A} \int g(z) f(x-z) dz \quad (\text{B.2})$$

donde A es el área encerrado por la curva $f(y)$. Según la expresión (B.2) el difractograma real de una muestra cualquiera se calcula convolucionando el difractograma teórico $g(z)$ de la muestra con la función instrumental $f(y)$ del difractómetro.

En los siguientes apartados se describe el cálculo de la función instrumental $f(y)$ para el efecto instrumental más importantes, es decir, la dispersión espectral del haz.

B.3.2 DISPERSIÓN ESPECTRAL DEL HAZ

La emisión de una lámpara de rayos X presenta un espectro de longitudes de onda caracterizado por la presencia de unos máximos de intensidad o líneas de emisión estrechos

y muy intensos. La anchura de estos picos es, sin embargo, mayor que muchos de los detalles que aparecen en los difractogramas teóricos de estructuras epitaxiales. En el apartado anterior se ha descrito la evolución que han experimentado las técnicas de acondicionamiento del haz y que ha conducido al uso de sistemas de colimadores de canal, en los que el haz se colima y monocromatiza mediante reflexiones múltiples sobre cristales de gran calidad. La óptica primaria del difractómetro D^3 , descrita en el apartado 4.3.2 del capítulo 4, consiste en dos colimadores de canal análogos a los antes descritos. En este contexto vamos a estudiar en qué medida la dispersión espectral del haz afecta al experimento.

B.3.2.1 RELACIÓN ENTRE DIVERGENCIA ANGULAR Y DISPERSIÓN ESPECTRAL

Supongamos que un haz de rayos X totalmente monocromático pero con cierta divergencia angular incide sobre un colimador de canal. Cuando el ángulo de incidencia sea igual al ángulo de Bragg, el haz atravesará el colimador tras reflejarse en las superficies del canal. Según la teoría dinámica la curva de reflectividad de una reflexión tiene una determinada anchura FWHM de unos pocos segundos de arco. Esto quiere decir que el ángulo de incidencia del haz no tiene que ser necesariamente uno fijo y único para que se produzca la reflexión, sino que hay un cierto margen angular que coincide en todas las reflexiones a lo largo del canal. La divergencia angular del haz resultante viene dada por la FWHM de la curva de reflectividad resultante de todas las reflexiones. Si denominamos $R(\theta)$ la curva de reflectividad de una reflexión, la curva de reflectividad resultante vale $R^N(\theta)$, donde N es el número de reflexiones en el canal.

La figura B.14 muestra la reflectividad del canal de alta resolución del D^3 , obtenida tras cuatro reflexiones 022 sobre superficies orientadas según la dirección (011). Se observa que la reflectividad en la zona central de reflectividad máxima disminuye comparativamente poco respecto a las colas, donde la reflectividad es varios ordenes de magnitud inferior. Esto implica que el haz pierde intensidad al sufrir varias reflexiones, pero por contra su divergencia angular disminuye mucho más rápidamente.

La figura B.15 muestra la reflectividad del canal de baja resolución, tras dos reflexiones 022 sobre planos (011). Sin embargo, la reflexión no es simétrica en este caso porque la superficie se ha cortado desorientada $17,65^\circ$ [Loxley, 1994]. De esta forma el factor de asimetría de la reflexión es menor, obteniéndose una FWHM de $17,1$ segundos de arco. El

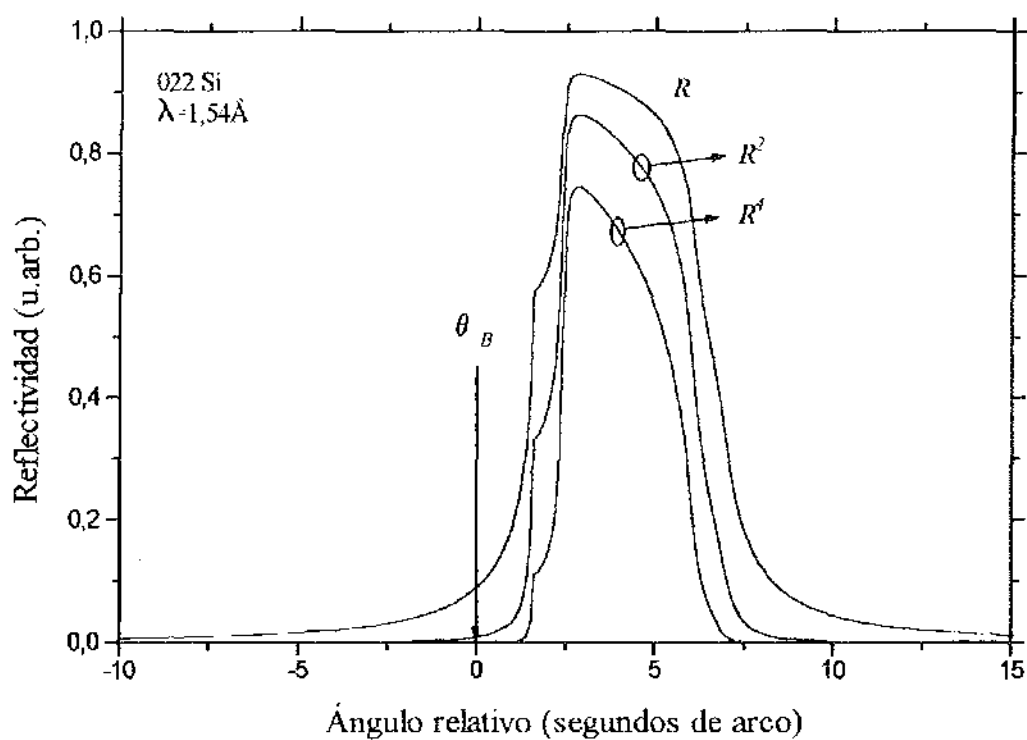
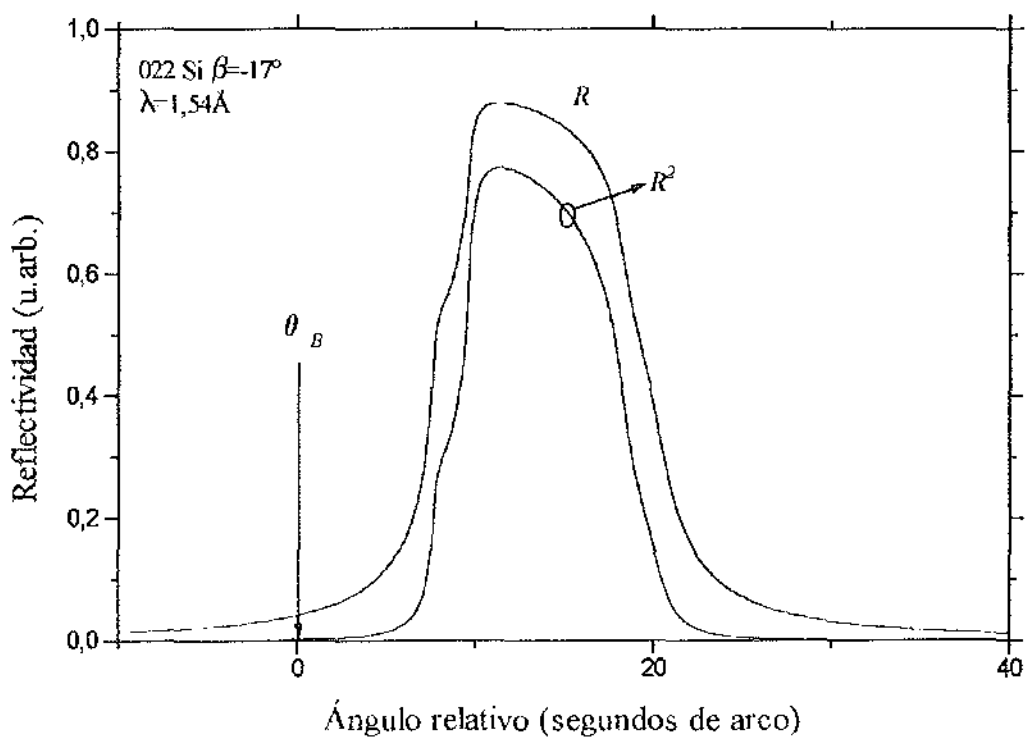


Figura B.14. Reflectividad de una, dos y cuatro reflexiones 022 simétricas.

Figura B.15. Reflectividad de una y dos reflexiones 022 con asimetría de 17° .

haz sólo tiene espacio ahora para reflejarse dos veces y pierde menos intensidad, lográndose un compromiso entre intensidad y resolución.

Supongamos ahora, por el contrario, que el haz no presenta divergencia angular pero sí tiene una cierta distribución espectral con máximo en el valor de longitud de onda λ_0 . Consideremos que el haz incide de forma que a la longitud de onda λ_0 le corresponde el ángulo central θ_B del perfil de reflectividad de la primera reflexión. En este caso el haz de entrada no presenta divergencia angular, por lo que si existe difracción en ángulos distintos a θ_B sólo se puede deber a componentes de longitud de onda distintas a λ_0 . Esto es posible porque ángulos y longitudes de onda están ligados a través de la ley de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$. En un diagrama de DuMond esto equivaldría a desplazarse ligeramente alrededor del valor λ_0 . A cada valor $\lambda_0 \pm \Delta\lambda_0$ le corresponde un ángulo $\theta_B \pm \Delta\theta$. Si suponemos que en el margen $\lambda_0 \pm \Delta\lambda_0$ la intensidad del haz es aproximadamente constante, la distribución de la intensidad difractada viene determinada de nuevo por la curva de reflectividad de la reflexión. Por lo tanto, la curva de reflectividad resultante sería análoga a las de las figuras B.14 y B.15.

La divergencia angular y la dispersión espectral están, por lo tanto, estrechamente relacionadas. En un caso real, el haz emitido por la lámpara de rayos X presenta simultáneamente ambos efectos. Tras el primer colimador de canal no es posible atribuir la anchura de la curva de reflectividad a uno u otro efecto. Es más conveniente hablar de la anchura sin más y observar sus consecuencias en función del contexto.

Hasta aquí hemos supuesto que el haz está formado por una única línea de emisión del blanco de cobre, pero sabemos que en realidad los filtros de la ventana de la lámpara permiten la transmisión del doblete $K\alpha_{1,2}$. En el apartado B.2.4 se explicó que la geometría paralela no actúa como un monocromador, sino que permite el paso de todas las longitudes de onda del haz siempre que el ángulo de incidencia sea el correcto. El difractómetro D^3 está construido de forma que sólo una fracción del haz entra en la apertura del primer colimador de canal con el ángulo adecuado para que haya reflexiones en los canales. Esto se consigue ajustando la posición del colimador de canal respecto a la ventana de la lámpara y limitando la anchura de los canales, de forma que la apertura de entrada de cada canal actúe como una rendija, optimizada para la línea $K\alpha_1$. Igualmente, la longitud de cada canal está ajustada al recorrido necesario para la línea $K\alpha_1$, de forma que el resto de las componentes espectrales no emergen por la salida del canal bien por exceso o por defecto de camino recorrido, o no salen con el ángulo adecuado para penetrar en el canal del segundo colimador de canal. La línea $K\alpha_2$ se atenúa en el paso por el primer colimador de canal, al

no estar optimizada la geometría para ella, y está espacialmente desplazada respecto a la línea $K\alpha_1$ debido a la distinta longitud recorrida tras las reflexiones en el interior del canal. Esta separación entre las líneas permite, como veremos en el apartado siguiente, eliminar $K\alpha_2$ mediante una rendija o ajustando la posición del segundo colimador de canal.

B.3.2.2 MONOCROMACIÓN DEL HAZ

El haz que emerge del primer colimador de canal está formado fundamentalmente por las dos líneas $K\alpha_{1,2}$. Para eliminar la línea $K\alpha_2$ se hace incidir el haz sobre el segundo colimador de canal, que está dispuesto en geometría antiparalela respecto a la última reflexión en el primer colimador de canal, como se muestra en la figura B.16

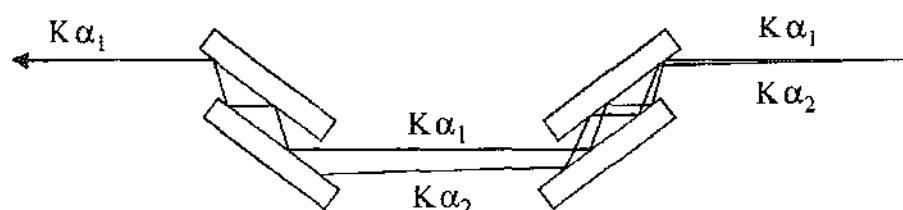


Figura B.16. Selección de $K\alpha_1$ con el segundo colimador de canal.

Las líneas $K\alpha_{1,2}$ emergen del primer colimador de canal distanciadas espacialmente y con un ángulo de salida diferente porque, al tener distintas longitudes de onda, el ángulo de Bragg es ligeramente distinto para cada una. Para seleccionar una u otra línea basta con girar ligeramente el segundo colimador de canal (eje 1) de forma que se varía el ángulo de incidencia del haz en el canal y se satisface la condición de Bragg para una u otra longitud de onda. Las curvas de reflectividad equivalente de los canales del segundo colimador de canal deben ser idénticas a las ya mostradas en las figuras B.14 y B.15. Para obtener la curva de reflectividad resultante de los dos colimadores de canal (de la óptica primaria) debemos tener en cuenta que el segundo colimador forma una geometría antiparalela respecto al primero, por lo que al representar simultáneamente ambas curvas de reflectividad hay que cambiar el eje de abscisas del segundo colimador, como se muestra en la figura B.17.

En esta figura las curvas 1 y 2 representan las curvas de reflectividad del canal de baja resolución de cada colimador de canal. La curva del segundo colimador (2) se ha desplazado un ángulo $\omega=27,1''$ hasta superponerse con la curva equivalente del primer colimador (1). En esta posición se obtiene la máxima intensidad en el conjunto. La curva

continua gruesa representa la reflectividad resultante de la óptica primaria en esta posición de ω .

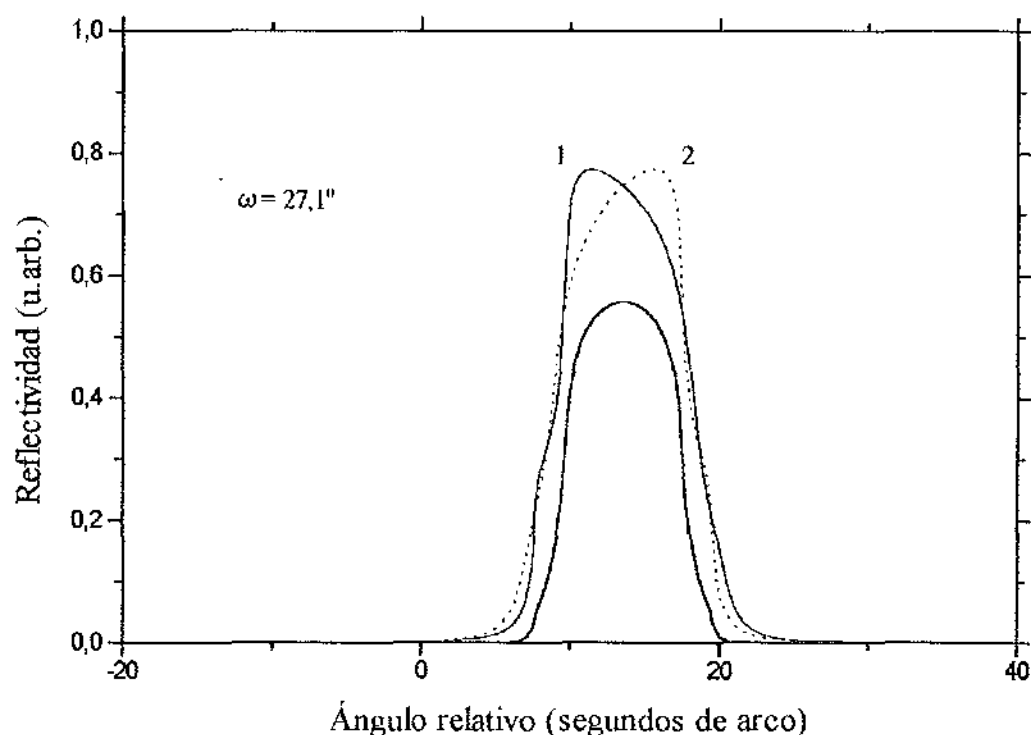


Figura B.17. Ejemplo de curva de reflectividad equivalente del canal de baja resolución.

En esta figura sólo se presenta las reflectividades para la línea $K\alpha_1$. Al girar el segundo colimador de canal respecto al primero, se desplaza su curva equivalente respecto a la del primer colimador. Durante la rutina de alineación de la óptica se sigue un criterio de máxima intensidad, es decir, la posición del segundo colimador se fija en el ángulo que proporciona la máxima intensidad del haz. La curva de reflectividad equivalente de la óptica primaria se calcula multiplicando las curvas de reflectividad de los dos colimadores en una posición dada. Llamando $R(\theta)$ la reflectividad del primer colimador, la reflectividad del segundo colimador vale $R(\omega - \theta)$, donde ω es el ángulo relativo entre ambos colimadores. La intensidad $I(\omega)$ del haz que atraviesa la óptica primaria viene determinado por el área encerrada por su curva de reflectividad equivalente, esto es,

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\theta)R(\omega - \theta)d\theta \quad (\text{B.3})$$

En la práctica es suficiente con que los límites de la integral (B.3) se extiendan un valor de unas pocas veces la anchura FWHM de las curvas de reflectividad de los colimadores de canal. Al calcular (B.3) aparece un máximo, cuya posición coincide con la posición óptima de alineación. La figura B.18 muestra la curva de intensidad del canal de baja resolución. La

curva 2' representa la reflectividad del segundo colimador de canal antes de girarlo un ángulo $\omega=27,1''$ respecto al primer colimador (1) para superponer ambas curvas de reflectividad. Se observa que la intensidad $I(\omega)$ toma su valor máximo en torno a $27,1''/2=13,55''$.

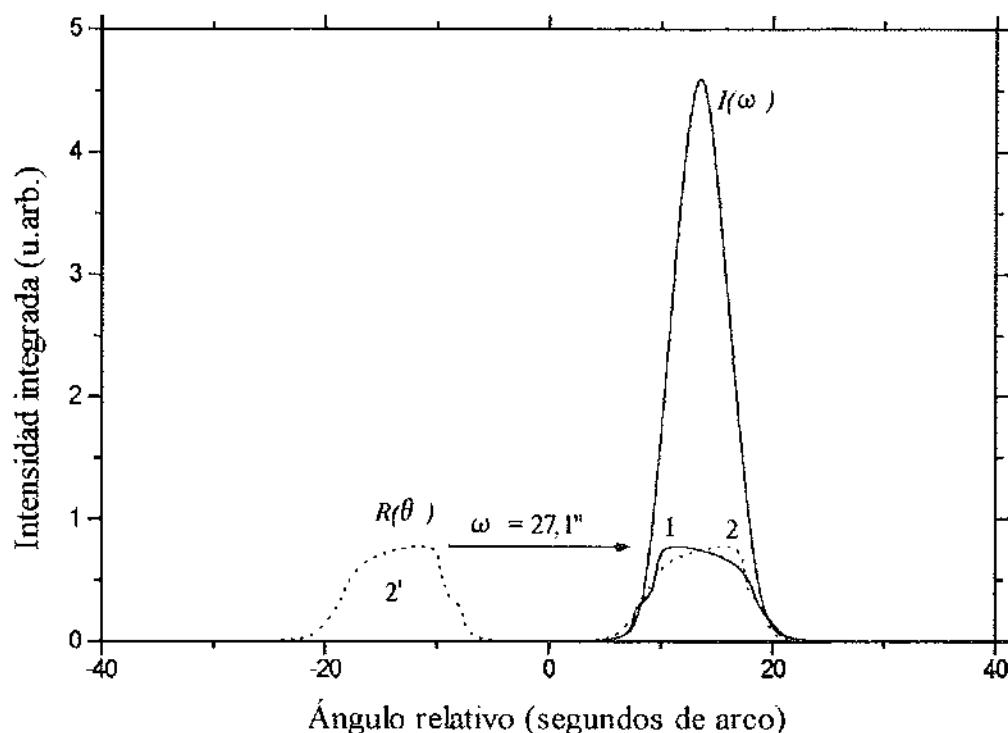


Figura B.18. Intensidad del canal de baja resolución.

La figura B.19 muestra la misma curva del canal de alta resolución. En este caso la curva de reflectividad del segundo colimador de canal (2') se debe desplazar $\omega=7,9''$ hasta superponerse con la curva del primer colimador de canal (1) y satisfacer el criterio de máxima intensidad. En este caso la intensidad máxima se obtiene en $7,9''/2=3,95''$.

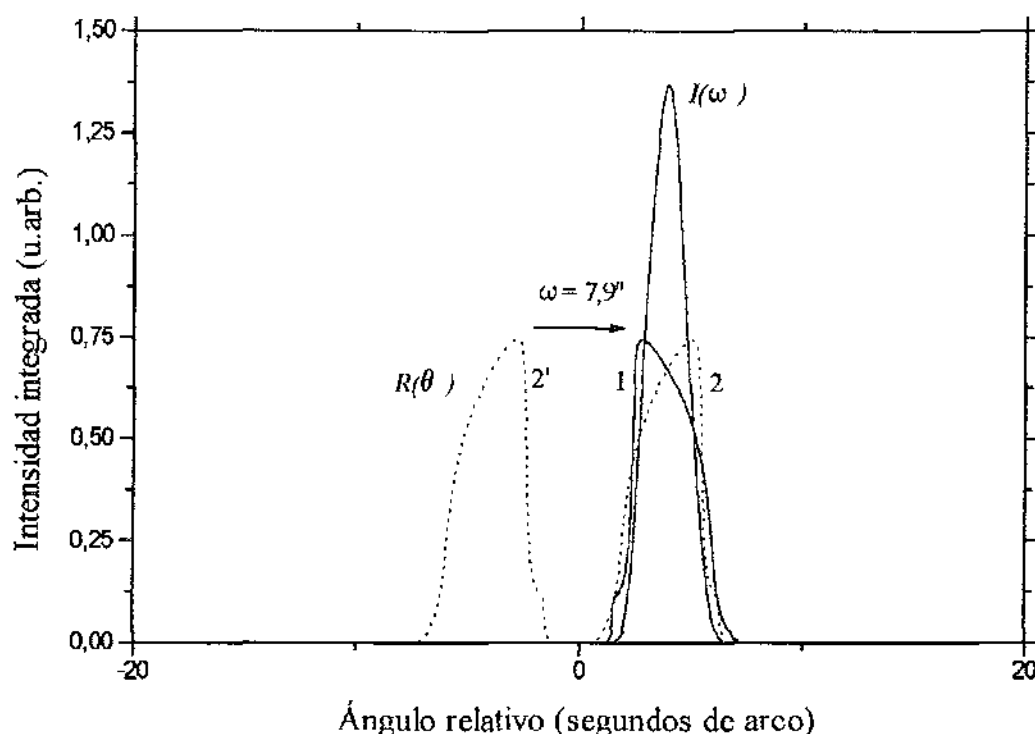


Figura B.19. Intensidad del canal de alta resolución.

B.3.2.3 OPTIMIZACIÓN DE LA ÓPTICA PRIMARIA

El criterio habitual de alineación de la óptica primaria es el de máxima intensidad del haz. Sin embargo, cabe preguntarse si este criterio implica a la vez una anchura FWHM adecuada para caracterizar estructuras epitaxiales en las que las capas tienen una constante de red muy parecida a la del sustrato. Resulta evidente que las curvas de reflectividad de los dos colimadores de canal se pueden superponer de forma que la curva resultante tenga una anchura menor que la de aquellas (ver la figura B.5). Las figuras B.20 y B.21 muestran la intensidad I y la anchura FWHM en función del giro ω del segundo colimador de canal respecto al ángulo de Bragg exacto.

En la figura B.20 se ha señalado la posición de intensidad máxima I_{max} en el modo de baja resolución. La curva FWHM toma el valor mínimo ($\approx 1''$) en una posición distinta, mientras que aumenta considerablemente en torno a I_{max} ($\approx 8''$).

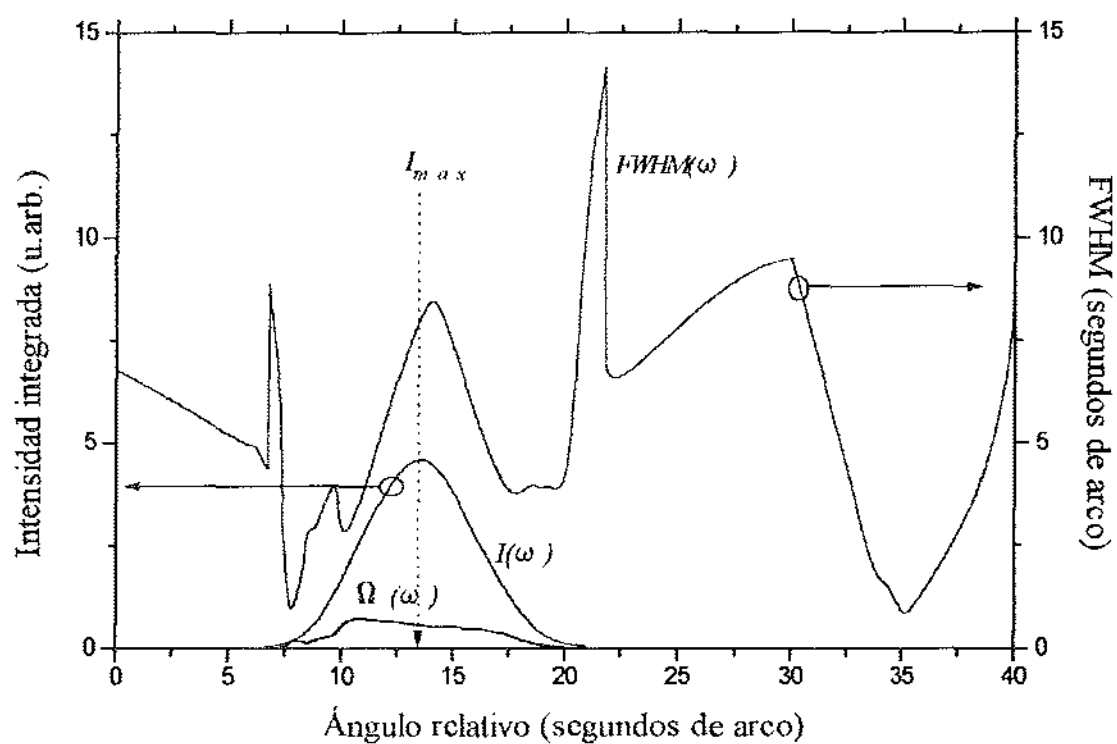


Figura B.20. Intensidad y anchura FWHM del modo de baja resolución.

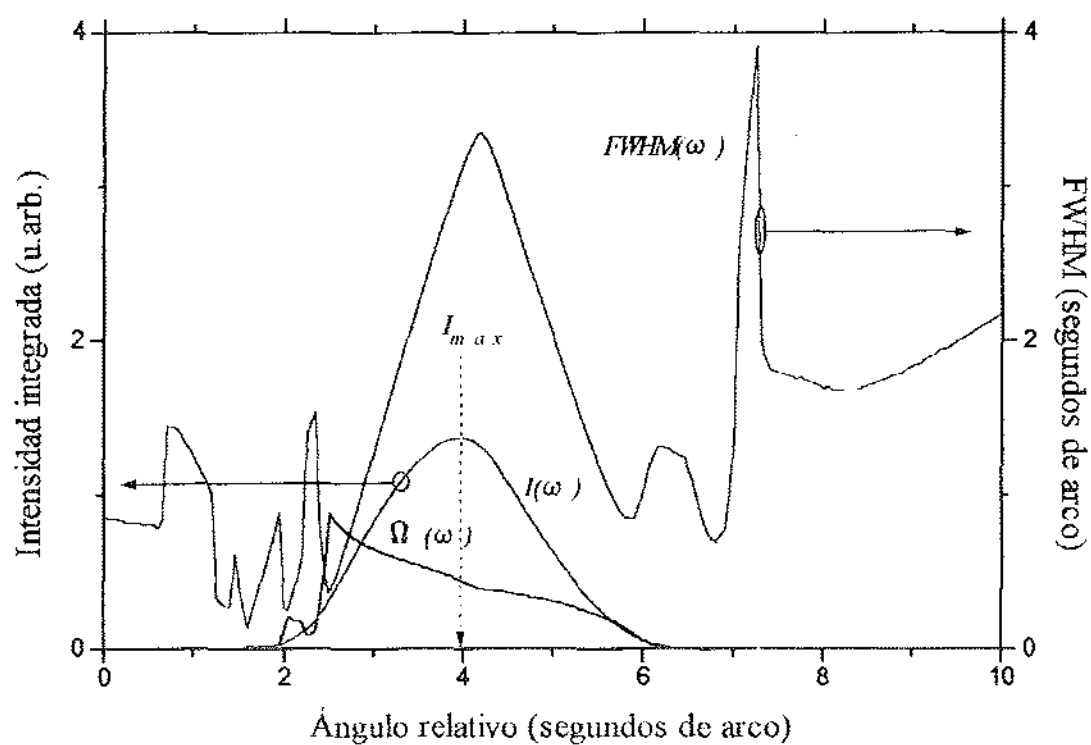


Figura B.21. Intensidad y anchura FWHM del modo de alta resolución.

La figura B.21 corresponde al modo de alta resolución. Comparándola con la figura B.20 se observa que la intensidad de este modo es bastante menor que la del modo de baja resolución. La intensidad máxima I_{max} se obtiene en $\omega=3,95''$, mientras que en esta posición la FWHM vale en torno a $3''$. En cualquier caso, en este modo la anchura FWHM toma siempre valores muy adecuados para medir difractogramas que presenten oscilaciones de alta frecuencia o, incluso, para poder distinguir las asimetrías de la curva de reflectividad de un monocristal (sustrato).

En ambas figuras se comprueba fácilmente que los criterios de intensidad máxima y de anchura FWHM mínima no se satisfacen en el mismo valor del giro ω . Se puede definir una función de mérito de la óptica primaria de la siguiente forma

$$\Omega(\omega) = \frac{I(\omega)}{FWHM(\omega)} \quad (B.4)$$

La función $\Omega(\omega)$ se ha representado también en las figuras B.20 y B.21. Se puede observar que en determinadas posiciones coincide un valor alto de intensidad y una anchura FWHM pequeña. Así, en la figura B.20 la función de mérito Ω indica que se obtendría un buen compromiso de intensidad alta y anchura pequeña en $\omega \approx 11''$. En la figura B.21 la función de mérito alcanza el máximo en torno a $\omega = 2,25''$. A la vista de estas figuras se puede alinear la óptica primaria para optimizar uno u otro criterio, u obtener un compromiso entre ambos.

B.3.3 SECCIÓN DEL HAZ

La sección del haz que incide en la muestra determina directamente el área de esta que es iluminada. La sección del haz que emerge del segundo colimador de canal depende de la separación entre las paredes del canal, de la posición relativa entre los dos colimadores y de la sección del haz que penetra en el primer colimador de canal desde el tubo de rayos X. Las dimensiones del haz se pueden modificar sencillamente intercalando una rendija del tamaño deseado entre la salida de la óptica primaria y la muestra. En general, interesa partir de una haz lo más intenso posible y ajustar sus dimensiones en función de determinados requisitos que a continuación se exponen.

No es conveniente que el área iluminada por el haz exceda las dimensiones de la muestra. Si el haz incide sobre el portamuestras, puede aparecer ruido de fondo en la medida debido a la dispersión del material del portamuestras (aluminio en el D^3). Para poder fijar el tamaño máximo del haz es necesario calcular el área efectiva iluminada, que depende de la reflexión

utilizada. Supongamos que el haz que incide sobre la muestra tiene una sección rectangular de anchura W_i y altura H_i , como se muestra en la figura B.22.

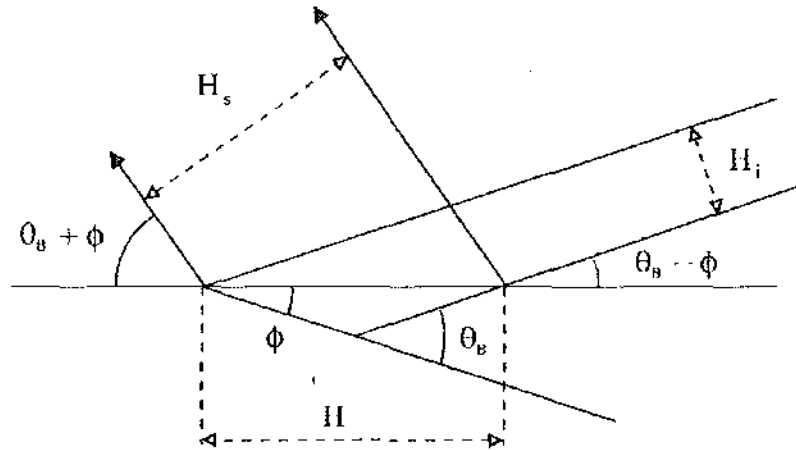


Figura B.22. Relación entre el tamaño del haz y el área iluminada en la muestra.

Si suponemos que la muestra es perfectamente plana, la superficie iluminada de la muestra es un rectángulo de anchura W y altura H . El ángulo de incidencia del haz respecto de la superficie de la muestra es $\theta_B - \Phi$, como se vio en el apartado 3.5.5 del capítulo 3, donde θ_B es el ángulo de Bragg para la reflexión utilizada y Φ es el ángulo neto entre los planos de reflexión y la superficie de la muestra. La anchura W del área iluminada es obviamente igual a la anchura W_i del haz. La altura H viene dada por

$$H = \frac{H_i}{\text{sen}(\theta_B - \Phi)} \quad (\text{B.5})$$

H es mayor cuanto menor sea el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, lo que se debe tener en cuenta a la hora de escoger la rendija en la salida del haz de la óptica primaria.

La altura del haz difractado H_s puede calcularse fácilmente, y vale

$$H_s = \frac{\text{sen}(\theta_B + \Phi)}{\text{sen}(\theta_B - \Phi)} H_i = \frac{1}{|b|} H_i \quad (\text{B.6})$$

donde b es el factor de asimetría. De (B.6) se deduce que una incidencia rasante produce un haz difractado con sección grande, mientras una salida rasante produce un haz difractado muy estrecho. Esto debe tenerse en cuenta al escogerse la rendija del detector.

Si el haz se hace pasar por una rendija circular, la superficie iluminada de la muestra tendrá forma elíptica. En este caso el radio menor de la elipse corresponde a la anchura W , que no varía durante el trayecto del haz, mientras que el radio mayor equivale a la altura H y se calcula mediante la expresión (B.5).

La ecuación (B.6) determina la compresión o expansión de la sección del haz difractado. Mediante la adecuada selección del factor de asimetría (de la reflexión) es posible obtener haces difractados muy estrechos o muy anchos a partir de una mismo haz de partida. Esto permite adaptar las características del haz al tipo de experimento que se desea utilizar. La expansión del haz es muy frecuente en las ópticas primarias de los experimentos de topografía de rayos X porque permite iluminar zonas extensas de la muestra [Tanner, 1993]. La compresión del haz mediante una reflexión asimétrica con salida muy rasante permite realizar experimentos de triple eje sin el uso de un colimador de canal como analizador del haz difractado [van der Sluis, 1993].

B.3.4 TAMAÑO DE LAS RENDIJAS

Las rendijas tienen la función de adaptar la sección del haz incidente y difractado a los requerimientos de la muestra y la geometría del experimento. Generalmente se sitúa una rendija a la salida del haz incidente tras la óptica primaria y otra frente al detector. La primera sirve para impedir que parte del haz incida sobre el portamuestras, sobrepasando los límites de la muestra. También se puede limitar la sección del haz para iluminar sólo alguna región que se quiere estudiar aisladamente. La rendija en el detector se utiliza para eliminar radiación de fondo, especialmente la debida a la dispersión difusa en muestras con superficie irregular o del portamuestras. En el caso de reflexiones con salida rasante se puede usar una rendija muy estrecha para estudiar la distribución de la intensidad difractada en función del ángulo del detector.

B.3.5 TAMAÑO DE LA MUESTRA

El tamaño de la muestra afecta principalmente a la intensidad del haz difractado. Suponiendo que toda la muestra está totalmente iluminada, cuanto menor sea esta menor será la intensidad total difractada. La superficie iluminada por el haz depende de la apertura de la rendija en la salida de la óptica primaria. Una muestra grande (10mm x 10mm) presenta la ventaja de que es posible hacer incidir toda la sección del haz y obtener un haz difractado intenso. En este caso se están midiendo zonas de la muestra alejadas entre sí, y la medida puede verse afectada por cualquier tipo de no uniformidad lateral, desorientación cristalina del material o curvatura de la muestra. La medida puede incluir así distintas contribuciones que dificultasen su interpretación y se pierde nitidez en los detalles. Una muestra pequeña produce un haz menos intenso y exige colocar una rendija del tamaño adecuado detrás de la óptica primaria para adaptar la sección eficaz del haz al tamaño de la

muestra. Sin embargo, en una muestra pequeña la falta de uniformidad lateral del material está más restringida y la curvatura de la muestra influye menos en la medida.

B.3.6 SATURACIÓN DEL DETECTOR

La mayoría de los difractómetros de alta resolución (y el D³) utilizan un detector de centelleo. Este tipo de detector permite un amplio margen dinámico y presenta un ruido de fondo muy pequeño. La respuesta del detector es lineal cuando el flujo de fotones no es muy alto (inferior a 100.000 c.p.s.) pero empeora con flujos mayores. La falta de linealidad se debe a que el detector y la electrónica asociada tienen un tiempo de respuesta determinado. Cuando el tiempo de llegada entre dos fotones es semejante o menor que el tiempo de respuesta, el detector no es capaz de contar todos los fotones y la intensidad aparente registrada disminuye. La saturación del detector no impide ver los detalles de baja intensidad de un difractograma común, pero sí afecta a la intensidad de los picos de alta intensidad como el del sustrato. Este efecto tiene importancia en experimentos en los que interesa conocer la relación entre las intensidades de los picos, como en los métodos clásicos de difractometría en los que se calculaba el espesor de las capas delgadas comparando la intensidad integrada de los picos de las capas con la intensidad integrada del sustrato. También tiene importancia en las técnicas de reflectometría de rayos X, en las que fácilmente el margen dinámico alcanza más de 5 órdenes de magnitud. En difractometría de rayos X de alta resolución no tiene apenas importancia, puesto que la mayoría de los detalles de interés del difractograma son de baja intensidad. Sin embargo, la saturación puede compensarse numéricamente si se conoce la respuesta del detector.

La intensidad emitida por la lámpara de rayos X es proporcional a la corriente de excitación del filamento para un voltaje de aceleración fijo. Es posible medir experimentalmente la variación de la intensidad emitida por el tubo en función de la corriente del filamento. Para ello es necesario asegurarse de que el detector no está saturado, lo cual se puede conseguir fácilmente interponiendo una rendija suficientemente estrecha de forma que la intensidad registrada por el detector no exceda las 1000 c.p.s., valor razonable para el que apenas debe existir saturación. La intensidad emitida por el tubo en función de la corriente del filamento $I_{\text{tubo}}(I_{\text{filam}})$ debe aproximarse a una línea recta. A continuación se repite la medida sin rendija. Esto permite determinar la intensidad aparente registrada por el detector en función de la corriente del filamento, que denotaremos mediante $I_{\text{det}}(I_{\text{filam}})$. La intensidad aparente ya no es semejante a una línea recta, sino que se satura a medida que aumenta la corriente del filamento. Para poder calcular la saturación real del detector hay que normalizar la curva

I_{tubo} , de forma que la ordenada para la mínima corriente de filamento tenga el mismo valor que en la curva I_{det} , y calcular el siguiente cociente

$$I_{sat}(I_{filam}) = \frac{I_{det}}{I_{tubo}^*} \quad (B.7)$$

donde I_{tubo}^* denota la curva I_{tubo} normalizada. La curva de saturación I_{sat} determina la saturación del detector para un valor de intensidad registrada dado. Para conocer el flujo real que llega al detector hay que dividir el valor de intensidad medido por el valor correspondiente de I_{sat} . Este valor se puede conocer a través de la relación entre la corriente del filamento y la intensidad emitida que establece la curva $I_{tubo}^*(I_{filam})$.

B.3.7 RUIDO DE MEDIDA

El ruido presente en un difractograma experimental de rayos X se debe a distintas fuentes, que se describen a continuación

B.3.7.1 RUIDO ESTADÍSTICO

La contribución más importante al ruido de un difractograma experimental se debe al carácter aleatorio intrínseco al proceso de emisión de rayos X. La emisión sigue una distribución de Poisson [Wilson, 1995], caracterizada por su desviación estándar $\sigma_v = \mu^{1/2}$, donde μ es el número medio de cuentas por segundo que se obtendría al repetir el experimento muchas veces [Taylor, 1982]. El procedimiento habitual de medida de un difractograma de rayos X consiste en mantener la posición angular de la muestra y del detector durante un intervalo de tiempo fijo denominado tiempo de cuenta Δ . También se puede emplear un tiempo de cuenta variable y fijar el número total de cuentas recibidas en cada posición del difractograma. Este es el método usado habitualmente en reflectometría de rayos X, pero que no abordaremos aquí. El número de fotones N recibidos en cada posición del experimento es igual a

$$N = \Gamma \Delta \quad (B.8)$$

donde Γ es el flujo de fotones que llega al detector medido en cuentas por segundo. Al aumentar el tiempo de cuenta Δ , aumenta el número de fotones N registrados por el detector, y la incertidumbre oscila entre $\pm N^{1/2}$. Por lo tanto, la incertidumbre relativa, igual a $N^{1/2}/N = N^{-1/2}$, disminuye al aumentar el tiempo de cuenta Δ .

B.3.7.2 RUIDO DE FONDO

El ruido de fondo reúne un conjunto muy amplio de fuentes de ruido cuyas contribuciones no se pueden distinguir fácilmente entre sí ni siguen un comportamiento estadístico claro. El ruido de fondo se superpone a la medida imponiendo el umbral de detección. Entre las principales fuentes del ruido de fondo se encuentran las siguientes [Suortti, 1995]:

- ❶ Dispersión producida por el aire durante el recorrido del haz.
- ❷ Dispersión del portamuestras y de los elementos próximos al recorrido del haz (rendijas).
- ❸ Ruido eléctrico en el detector y la electrónica asociada.
- ❹ Radiactividad natural del ambiente.
- ❺ Radiación cósmica.

B.3.7.3 RUIDO DE CUANTIFICACIÓN

El ruido de cuantificación tiene lugar cuando el tiempo de cuenta Δ es excesivamente corto (inferior a 1 seg.) o el flujo Γ de fotones que alcanzan el detector es muy bajo (inferior a 1 c.p.s.) [Sanz-Hervás, 1995]. El ruido de cuantificación se entiende con un ejemplo sencillo. Si en un experimento se ha escogido un tiempo de cuenta $\Delta = 0,1$ seg. y el detector registra un fotón, el flujo medido es $\Gamma = 1 \text{ fotón}/0,1 \text{ seg} = 10 \text{ c.p.s.}$ Si se hubiera seleccionado un tiempo de cuenta $\Delta = 0,5$ seg., la medida habría sido $1 \text{ fotón}/0,5 \text{ seg} = 2 \text{ c.p.s.}$ Por lo tanto, se entiende que el detector registra en principio todos los fotones que inciden sobre él, pero la medida del flujo Γ depende del tiempo de cuenta Δ escogido. La medida oscila entre un valor nulo, cuando no llega ningún fotón durante la duración de Δ , y un valor sobrestimado, debido a que el tiempo de cuenta Δ es demasiado corto como para que la medida sea sensible a la estadística real de llegada de fotones. Afortunadamente, el ruido de cuantificación sólo ocurre cuando las condiciones de medida se han escogido muy mal. En un experimento correcto típico el tiempo de cuenta vale entre 10 y 20 seg. y el ruido de cuantificación es despreciable.

B.3.8 DISPERSIÓN DIFUSA

En una estructura epitaxial perfecta desde un punto de vista cristalino el espectro de difracción resultante es el predicho por la teoría dinámica para la radiación coherente más otros términos debidos a la radiación no coherente o Compton. Sin embargo, en una muestra real existen imperfecciones y desorden tanto en la estructura como en la superficie. Estas imperfecciones producen una distribución de intensidad alrededor de los picos del

sustrato y la estructura que no se rige por la teoría dinámica sino por la teoría cinemática, y que se denomina dispersión difusa [Tanner, 1993]. En un difractograma la dispersión difusa se añade la radiación de fondo y dificulta el estudio de materiales muy relajados o con rugosidad superficial. Mediante técnicas de triple eje es posible distinguir su contribución del verdadero espectro de difracción, y se puede utilizar para cuantificar el nivel de daño superficial o la calidad cristalina del material.

B.3.9 PROBLEMAS DE LA MUESTRA

La solución de la teoría dinámica para cristales deformados descrita en el capítulo 3 suponía que la deformación se produce perpendicularmente a la superficie de la muestra. La teoría de la elasticidad anisotropa descrita en el mismo capítulo consideraba un sustrato rígido, que no sufría ningún tipo de deformación. Sin embargo, en la realidad estos dos supuestos no se satisfacen a menudo y es interesante revisar cuál es su influencia en los difractogramas experimentales.

B.3.9.1 CURVATURA DE LA MUESTRA

En general, cualquier estructura epitaxial está sometida a unos esfuerzos mecánicos debidos principalmente a la diferencia entre las constantes de red del sustrato y las distintas capas epitaxiales que la forman. En el caso de una única capa pseudomórfica sobre un sustrato, si la constante de red del material de la capa es mayor (menor) que la del sustrato, la capa está comprimida (tensada) en la dirección paralela a la interfase y tiende a deformar el sustrato en sentido contrario. Esto hace que el sustrato se curve convexamente (cóncavamente) visto desde la superficie superior de la muestra. Una consecuencia inmediata de la curvatura del sustrato es que el ángulo de incidencia del haz de rayos X no es ya uniforme, sino que depende del punto en que incide sobre la muestra. El perfil de difracción depende, por tanto, del radio de curvatura R de la muestra y de las dimensiones de la superficie iluminada.

B.3.9.2 NO UNIFORMIDAD DE LA MUESTRA

Durante el crecimiento epitaxial, el material depositado no se distribuye homogéneamente en la superficie de crecimiento, sino que se forman regiones con distinta cristalinidad, composición, orientación, etc. La presencia de gradientes de temperatura, variaciones de flujo de los reactantes, crecimientos no uniformes, imperfecciones del sustrato, etc. generan la falta de uniformidad del material. La formulación original de la teoría dinámica para cristales deformados elásticamente parte de un campo de deformación arbitrario

tridimensional. Sin embargo, la resolución del sistema fundamental de ecuaciones en el caso general, aún para la aproximación de dos ondas, es muy complicada, y la solución analítica utilizada en esta tesis considera que la variación del vector de deformación tiene lugar perpendicularmente a la superficie de la muestra.

La falta de uniformidad repercute menos en la medida si se limita la zona iluminada del material mediante una rendija. Por el contrario, si la zona iluminada es amplia, el difractograma recoge la intensidad difractada por regiones del material ligeramente distintas. Resulta evidente que esto produce un emborronamiento de los detalles del difractograma, semejante al ensanchamiento instrumental debido a la dispersión espectral del haz. Es posible, por consiguiente, definir una función de distribución que recoja la variación de los parámetros del material respecto a los valores nominales o más probables. Una vez definida esta función y calculado el difractograma teórico para los valores nominales, la convolución ponderada de ambas curvas dará un perfil semejante al difractograma experimental.

B.3.10 CALIDAD CRISTALINA DE LA MUESTRA

Habitualmente la calidad cristalina del material dista de ser perfecta. Así ocurre en materiales relajados, con densidades de dislocaciones altas, en materiales con superficies rugosas, o que han sido sometidos a procesos de dopado mediante implantación iónica, en materiales policristalinos o que han sufrido un crecimiento irregular, etc. En estos casos la red cristalina presenta variaciones locales en la orientación de los planos cristalinos y en la separación entre los átomos. Esto produce un ensanchamiento apreciable de los picos de difracción, cuyo valor se utiliza para cuantificar la cristalinidad del material.

En estos casos la selección de las condiciones experimentales puede ser crítica. Es conveniente minimizar el tamaño de la zona iluminada de la muestra mediante la rendija adecuada detrás de la óptica primaria. También es necesario colocar una rendija frente al detector para reducir la dispersión difusa. En cualquier caso, es común observar que la anchura de los picos depende del conjunto de rendijas utilizado, disponiéndose así de una indicación clara de la falta de cristalinidad del material.

APÉNDICE C

DEDUCCIÓN DEL PARÁMETRO DE DESVIACIÓN

La expresión (2.60) del capítulo 2 define el parámetro de desviación según la siguiente relación

$$\alpha_H = \frac{1}{k_0^2} [B_H^2 + 2\mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{B}_H] \quad (\text{C.1})$$

donde \mathbf{k}_0^e es el vector de la onda incidente y \mathbf{B}_H es el vector de difracción.

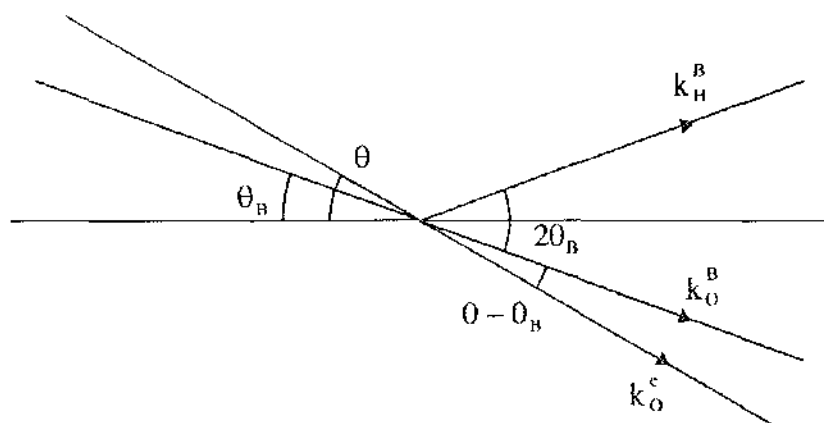


Figura C.1. Representación de las magnitudes relacionadas con el cálculo del parámetro de desviación

Si tenemos en cuenta que $\mathbf{B}_H = \mathbf{k}_H^B - \mathbf{k}_0^B$, siendo \mathbf{k}_H^B y \mathbf{k}_0^B los vectores de las ondas difractada e incidente cuando se satisface la condición de Laue, y calculamos B_H^2 de acuerdo con esto y con la ayuda de la figura C.1, se obtiene lo siguiente

$$\alpha_H = \frac{1}{k_0^2} \left[(k_H^B)^2 + (k_0^B)^2 - 2\mathbf{k}_H^B \cdot \mathbf{k}_0^B + 2\mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{k}_H^B - 2\mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{k}_0^B \right] =$$

$$\frac{1}{k_0^2} \left[k_0^2 + k_0^2 - 2k_0^2 \cos 2\theta_B + 2k_0^2 \cos(2\theta_B + (\theta - \theta_B)) - 2k_0^2 \cos(\theta - \theta_B) \right] \quad (\text{C.2})$$

Simplificando la expresión anterior se llega a la siguiente relación

$$\alpha_H = -2 \cos 2\theta_B + 2 \cos 2\theta_B \cos(\theta - \theta_B) - 2 \sin 2\theta_B \sin(\theta - \theta_B) \quad (\text{C.3})$$

y de esta a la expresión (2.62) del capítulo 2, que es la forma más común del parámetro de desviación

$$\alpha_H \approx 2(\theta_B - \theta) \sin 2\theta_B \quad (\text{C.4})$$

Esta expresión se denomina aproximación lineal del parámetro de desviación en determinados contextos y fue deducida por Taupin [Taupin, 1964]. Recientemente Zaus ha obtenido una expresión más correcta y que proporciona un mejor ajuste en las reflexiones con salida asimétrica [Zaus, 1993].

APÉNDICE D

TABLAS DE CONSTANTES DE LOS MATERIALES

D.1 POSICIÓN DE LOS ÁTOMOS EN LA CELDILLA UNIDAD

La tabla D.1 (página 188) contiene las coordenadas de los átomos en la celdilla unidad de la estructura zinc-blenda. El silicio y el germanio tienen estructura de diamante. Las coordenadas de los átomos de estos dos semiconductores son las mismas que en la estructura zinc-blenda pero sin necesidad de distinguir entre las posiciones de los átomos del grupo III o V.

D.2 CONSTANTES DE RED Y DE ELASTICIDAD

La tabla D.2 (página 188) lista los valores de la constante de red a y las constantes de red c_{11} , c_{12} y c_{44} de los semiconductores utilizados en el transcurso de esta tesis. Estos valores se han extraído de [Madelung, 1991]. La utilización de unos valores correctos de estas constantes es muy importante para asegurar la corrección del cálculo de difractogramas. A menudo los valores reales dependen del método de crecimiento empleado o de los procesos a los que se ha sometido el material, por lo que la tabla D.2 debe servir como una referencia

pero no puede ser considerada infalible. El trabajo desarrollado en esta tesis proporciona una verificación experimental de las constantes del sistema InGaAs/GaAs, pero no se ha proporcionado verificación experimental sobre el resto de los materiales.

Tabla D.1. Coordenadas de los átomos en la celdilla unidad de una estructura zinc-blenda.

Grupo	x_k	y_k	z_k
III-IV	0	0	0
III-IV	0,5	0,5	0
III-IV	0,5	0	0,5
III-IV	0	0,5	0,5
V-IV	0,25	0,25	0,25
V-IV	0,75	0,75	0,25
V-IV	0,75	0,25	0,75
V-IV	0,25	0,75	0,75

Tabla D.2. Constantes de red y de elasticidad de los materiales utilizados en la tesis.

Material	a (Å)	c_{11}	c_{12}	c_{44}
Si	5,4310	16,58	6,39	7,96
Ge	5,6579	12,40	4,13	6,83
GaAs	5,65325	11,90	5,38	5,95
InAs	6,0583	8,33	4,53	3,96
InP	5,8687	10,11	5,61	4,56

D.3 FACTOR DE DISPERSIÓN ATÓMICA

El programa de cálculo de difractogramas desarrollado en esta tesis, con el que se han obtenido todos los resultados teóricos presentados, contiene una base de datos con los valores del factor de dispersión atómica f_k de cada uno de los elementos. Como se describe en el apartado 3.5.3 del capítulo 3, el factor de dispersión atómica se descompone en tres sumandos como sigue

$$f_k = f_k^0 + \Delta f_k' + i\Delta f_k'' \quad (\text{D.1})$$

donde f_k^0 es el factor de dispersión en alta frecuencia, y $\Delta f_k'$ y $\Delta f_k''$ son la parte real e imaginaria del factor de corrección por dispersión anómala.

El factor de dispersión atómica es una función del cociente $\sin\theta_b/\lambda$ y los valores de esta variación están tabulados. Para el factor de dispersión f_k^0 se ha utilizado la tabla 6.1.1.1. de las *International Tables for Crystallography* [Maslen, 1995]. Para el factor de corrección por dispersión anómala se ha utilizado el apéndice V del libro de Warren [Warren, 1990]. Estas tablas no se listan aquí por ser demasiado extensas. Al lector interesado se le recomienda acudir directamente a los textos citados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[Amiotti, 1995] M Amiotti, G Guizzetti, M Patrini, L Francesio, P Franzosi, G Mattei, y G Landgren, *"Investigation of GaInAs/InP Superlattices by Electron Microscopy, X-Ray Diffraction and Spectroscopy Ellipsometry"*, Semicond. Sci. Technol. **10**, 492 (1995)

[Bartels, 1978] W J Bartels, y W Nijman, *"X-Ray Double-Crystal Diffractometry of $Ga_{1-x}Al_xAs$ Epitaxial Layers"*, J. Crystal Growth **44**, 518 (1978)

[Bartels, 1979] W J Bartels, y H Veenvliet, *"X-Ray Study of $Ga_{1-x}Al_xAs$ Epitaxial Layers Grown with the Metallorganic VPE Technique on GaAs Substrates"*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **45**, cap. 3, 229 (1979)

[Bartels, 1983] W J Bartels, *"Characterization of Thin Layers on Perfect Crystals with a Multipurpose High Resolution X Ray Diffractometer"*, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 338 (1983)

[Bartels, 1986] W J Bartels, J Hornstra, y D J W Lobeck, *"X-Ray Diffraction of Multilayers and Superlattices"*, Acta Cryst. A **42**, 539 (1986)

[Beanland, 1995] R Beanland, A Sacedón, F. González, y M. Aindow, *"Influencing the Cross-Hatch Pattern on Epitaxial $In_xGa_{1-x}As$ Layers Using GaAs Barrier Layers"*, J. Appl. Phys. aceptado para su publicación (1995).

[Bowen, 1994] D K Bowen, y B K Tanner, *"High Resolution X-Ray Diffraction and Topography for Characterization of Semiconducting Materials"*, K Bürgi (editor), curso NATO patrocinado por Schaefer Technologie AG, Horgen, Suiza, 6-8 octubre, 1994.

[Bragg, 1969] W H Bragg, *"The Intensity of Reflexion of X-Rays by Crystals"*, Acta Cryst. A25, 3 (1969).

[Bragg, 1969B] L Bragg, *"The Early History of Intensity Measurements"*, Acta Cryst. A25, 1 (1969).

[Burgeat, 1968] J Burgeat, y D Taupin, *"Application de la Théorie Dynamique de la Diffraction X a l'Étude de la Diffusion du Bore et du Phosphore dans les Cristaux de Silicium"*, Acta Cryst. A24, 99 (1968)

[Burgeat, 1969] J Burgeat, y R Colella, *"Effect of Alpha Irradiation on the X-Ray Diffracton Profiles of Silicon Single Crystals"*, J.Appl.Phys. 40, 3505 (1969)

[DuMond, 1937] J W M DuMond, *"Theory of the Use of More Than Two Successive X-Ray Crystal Reflections to Obtain Increased Resolving Power"*, Physical Review 52, 872 (1937).

[Dunstan, 1994] D J Dunstan, P Kidd, P F Fewster, N L Andrew, R Grey, J P R David, L González, Y González, A Sacedón, y F González-Sanz, *"Plastic Relaxation of Metamorphic Single Layer and Multilayer InGaAs/GaAs Structures"*, Appl.Phys.Lett. 65, 839 (1994)

[Ewald, 1969] P P Ewald, *"Introduction to the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction"*, Acta Cryst. A25, 103 (1969).

[Fewster, 1987] P F Fewster, y C J Curling, *"Composition and Lattice-Mismatch Measurement of Thin Semiconductor Layers by X-Ray Diffraction"*, J.Appl.Phys 62, 4154 (1987)

[Gailhanou, 1993] M Gailhanou, *"Accurate Monocrystal Miscut Angle Determination by X-Ray Diffraction on a Wedge"*, Appl.Phys.Lett. 63, 458 (1993)

[Halliwell, 1984] M A G Halliwell, M H Lyons, y M J Hill, "*The Interpretation of X-Ray Rocking Curves from III-V Semiconductor Device Structures*", J.Crystal Growth **68**, 523 (1984)

[Hill, 1985] M J Hill, B K Tanner, M A G Halliwell, y M H Lyons, "*Simulation of X-Ray Double-Crystal Rocking Curves of Multiple and Inhomogeneous Heteroepitaxial Layers*", J.Appl.Cryst. **18**, 446 (1985)

[Holloway, 1990] H Holloway, "*X-Ray Interferometry and Its Application to Determination of Layer Thickness and Strain in Quantum-Well Structures*", J.Appl.Phys. **67**, 6229 (1990)

[Hornstra, 1978] J Hornstra, y W J Bartels, "*Determination of the Lattice Constant of Epitaxial Layers of III-V Compounds*", J.Crystal Growth **44**, 513 (1978)

[Kaelble, 1967] E F Kaelble (editor), "*Handbook of X-Rays*", McGraw-Hill, EEUU, 1969.

[Loxley, 1994] N Loxley, B K Tanner, y D K Bowen, "*A Novel Beam-Conditioning Monochromator for High-Resolution X-Ray Diffraction*", Adv.X-Ray.Anal. **37**, en prensa.

[Macrander, 1986] A T Macrander, y K E Strege, "*X-Ray Double-Crystal Characterization of Highly Perfect InGaAs/InP Grown by Vapor-Phase Epitaxy*", J.Appl.Phys. **59**, 442 (1986)

[Madelung, 1991] O Madelung (editor), "*Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds*", de la serie "*Data in Science and Technology*", R Poerschke (editor de la serie), Springer-Verlag, Berlin, 1991.

[Maslen, 1995] E N Maslen, A G Fox, y M A O'keefe, "*Intensity of Diffracted Intensities*", apartado 6.1. de las "*International Tables for Crystallography*", vol.C, A J C Wilson (editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.

[Pinsker, 1978] Z G Pinsker, "*Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*", Springer-Verlag Series in Solid State Sciences vol.3, Springer-Verlag, Berlin, 1978.

[Sacedón, 1995] A Sacedón, *"Aportación al Estudio de Capas Seudomórficas y Metamórficas de InGaAs"*, Tesis Doctoral, Dpto. de Ingeniería Electrónica, E.T.S.I.T., U.P.M., Madrid, 1995

[Sánchez-Rojas, 1994] J L Sánchez-Rojas, *"Contribución a la Caracterización y Aplicaciones de Estructuras Piezoeléctricas de InGaAs"*, Tesis Doctoral, Dpto. de Ingeniería Electrónica, E.T.S.I.T., U.P.M., Madrid, 1994

[Sánchez-Rojas, Sanz-Hervás, 1995] J L Sánchez-Rojas, A Sacedón, A Sanz-Hervás, E Calleja, E Muñoz, E J Abril, M Aguilar, y M López, *"Design and Characterization of (111)B InGaAs/GaAs Piezoelectric Superlattices"*, Semicon.Sci.Technol. **10**, 1173 (1995)

[Sanz-Hervás, 1995] A Sanz-Hervás, E J Abril, D I Paz, G de Benito, C Llorente, M Aguilar, y M López, *"Characterisation of Semiconductor Structures by High Resolution X-Ray Diffraction"*, Mat.Sci.Technol. **11**, 72 (1995)

[Sanz-Hervás, 1995B] A Sanz-Hervás, E J Abril, M Aguilar, G de Benito, C Llorente, y M López, *"Simulation of X-Ray Diffraction Profiles of Gradually Relaxed Layers"*, Mikrochim.Acta, enviado para su publicación (1995)

[Sanz-Hervás, 1995C] A Sanz-Hervás, A Sacedón, E J Abril, J L Sánchez-Rojas, M Aguilar, M López, G de Benito, E Calleja, y E Muñoz, *"High Resolution X-Ray Diffraction Characterization of [111]B Oriented InGaAs/GaAs MQW Structures"*, 44th Annual Denver X-Ray Conference, del 31 de julio al 4 de agosto de 1995, Colorado Springs, EEUU.

[Speriosu, 1984] V S Speriosu, y T Vreeland, Jr., *"X-Ray Rocking Curve Analysis of Superlattices"*, J.Appl.Phys. **56**, 1591 (1984)

[Suortti, 1995] P Suortti, *"White Radiation and Other Sources of Background"*, en *"International Tables for Crystallography"*, vol. C, A J C Wilson (editor), pág. 578-82, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.

[Takagi, 1962] S Takagi, *"Dynamical Theory of Diffraction Applicable to Crystals with Any Kind of Small Distortion"*, Acta Cryst. **15**, 1311 (1962)

[Takagi, 1969] S Takagi, "*A Dynamical Theory of Diffraction for a Distorted Crystal*", J.Phys.Soc.Japan **26**, 1239 (1969)

[Tanner, 1993] B K Tanner, y D K Bowen, "*Advanced X-Ray Scattering Techniques for the Characterization of Semiconducting Materials*", J.Crystal Growth **126**, 1 (1993).

[Tapfer, 1986] L Tapfer, y K Ploog, "*Improved Assessment of Structural Properties of $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostructures and Superlattices by Double-Crystal X-Ray Diffraction*", Phys.Rev.B **33**, 5565 (1986)

[Tapfer, 1989] L Tapfer, y K Ploog, "*X-Ray Interference in Ultrathin Epitaxial Layers: A Versatile Method for the Structural Analysis of Single Quantum Wells and Heterointerfaces*", Phys.Rev.B **40**, 9802 (1989)

[Taupin, 1964] D Taupin, "*Théorie Dynamique de la Diffraction des Rayons X par les Cristaux Déformés*", Bull.Soc.franç.Minér.Crist. **87**, 469 (1964)

[Taylor, 1982] J R Taylor, "*An Introduction to Error Analysis*", cap.11, University Science Books, Mill Valley, EEUU, 1982.

[Valtueña, 1995] J F Valtueña, Tesis Doctoral, Dpto. de Ingeniería Electrónica, E.T.S.I.T., U.P.M., Madrid, 1995

[van der Sluis, 1993] P van der Sluis, "*Determination of Strain in Epitaxial Semiconductor Layers by High-Resolution X-Ray Diffraction*", J.Phys.D: Appl.Phys. **26**, A188 (1993).

[Warren, 1990] B E Warren, "*X-Ray Diffraction*", Dover Publications, EEUU, 1990.

[Wilson, 1995] A J C Wilson, "*Statistical Fluctuations*", en "*International Tables for Crystallography*", vol. C, A J C Wilson (editor), pág. 583-84, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.

[Zachariasen, 1945] W H Zachariasen, "*Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*", cap.3, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1946.

[Zaus, 1993] R Zaus, "*An Improved Deviation Parameter for the Simulation of Dynamical X-Ray Diffraction on Epitaxial Heterostructures*", J.Appl.Cryst. **26**, 801 (1993).

[Zhu, 1994] N Zhu, R Li, J Chen, y S Xu, "*Determination of Interface Coherency by X-Ray Double-Crystal Diffraction*", J.Appl.Phys. **75**, 2805 (1994)